

(3) 53

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :**

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.036.999

(21) **N° d'enregistrement national.**

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

69.13753

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 30 avril 1969, à 11 h 45 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 48 du 31-12-1970.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... **C 10 m 1/00.**

(71) Déposant : Société dite : SUN OIL COMPANY, résidant aux États-Unis
d'Amérique.

Mandataire : Armand Kohn, 5, avenue Hoche, 92-Garches.

(54) **Fluide de transmission.**

(72) Invention : Irl N. Duling, David S. Gates, Robert E. Moore, Marcus W.
Haseltine, Jr. et Thomas D. Newingham.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

L'invention concerne l'utilisation de certains naphtènes ou/et paraffines ramifiées comme fluides de transmission. Elle vise aussi les nouveaux fluides de transmission qui présentent de bonnes propriétés à basse température ; plus particulièrement l'invention réalise des mélanges d'au moins une paraffine ramifiée de forte viscosité avec au moins un naphtène de faible indice de viscosité et grand coefficient de traction.

L'invention apporte un progrès sensible sur les fluides de transmission connus, notamment en permettant d'obtenir des coefficients de traction accrus ; elle rend également possible l'obtention de fluides à tenu à froid améliorée.

Les nouveaux fluides, suivant l'invention, sont constitués par, ou contiennent, des composés paraffiniques ou/et cycliques contenant des groupes aliphatiques ramifiés, dont la viscosité cinématique à 100°C est de 1,5 à 200 cSt.

En particulier, les mélanges de paraffines et de naphtènes, utilisés suivant l'invention, présentent de préférence des poids moléculaires moyens compris entre 170 et 1000, ou mieux entre 220 et 375. On préfère que la paraffine présente un degré élevé de ramifications couplées et une température de transition vitreuse située entre -120° et -50°C et que la transition vitreuse (T_g) du naphtène se situe entre -90 et -30°C.

On décrit, en particulier, l'invention en relation avec un système de transmission de puissance comprenant une commande de traction lubrifiée par le fluide selon l'invention ; celui-ci comprend une matière hydrocarbonée, bouillant principalement dans la marge d'une huile de graissage, et présentant une viscosité cinématique à 100°C de 1,5 et 200 cSt. Cette matière renferme au moins un hydrocarbure correspondant à un polymère, copolymère ou terpolymer perhydrogéné du styrène, α -méthylstyrène, β -méthyl-styrène et dérivés alcoyl, cyclohexyl et alcoylcycloxy de ces polymères copolymères ou terpolymères perhydrogénés. Dans ce texte, le terme "hydimère" désigne des fluides contenant un tel dimère ou codimère de ces styrènes.

On peut également utiliser, comme fluides de transmission ou composants de tels fluides, des dérivés de substitution par le fluor d'un quelconque de ces hydrocarbures, dans lequel une moindre d'un ou de la totalité des hydrogènes de l'hydrocarbure sont remplacés par du fluor, mais ces produits sont trop chers pour la plupart des applications.

Il faut noter, cependant, qu'un tel lubrifiant peut, outre les naphtènes et les paraffines ramifiés, décrits plus haut (ou leurs dérivés de substitution par le fluor), contenir d'autres huiles et additifs, tels qu'antimousses, agents au phosphore améliorant la friction, agents améliorant l'indice de viscosité (par exemple polyisobutène à poids moléculaire élevé), agents abaissant le point de coulée, comme par exemple une oléfine polymère saturée, contenant du fluor, inhibiteurs de corrosion (par exemple alcoylène glycolperborates), antioxydants ou/et dispersants de boue. Il existe un additif particulièrement utile, qui associe les fonctions de détergence, d'inhibition de corrosion et d'amélioration de friction à hautes vitesses ; c'est un sel de Mg, Ca ou Ba (surtout un sel basique) d'un acide faible ou d'ester partiel d'acide faible, comme les acides thiophosphoriques, phénols, diesters d'acide phosphorique, alcoylaryles sulfonés et similaires (par exemple sels basiques de Ba de l'acide dithiophosphorique, alcoylphénates de calcium et sels de calcium d'acides sulfoniques). Dans cette matière hydrocarbonée, on doit éviter des additifs qui contiennent de longues chaînes alcoyles droites ou peu ramifiées et/ou des groupes fortement polaires, comme des alcoylamines de C₁₂ à C₂₀ et du phosphite de dibutyle. De façon générale, des additifs adéquats présentent, à 183 m/min ou plus, un "rapport de friction" supérieur à 0,8, et de préférence supérieur à 0,9.

Des fluides de transmission sont des composants importants dans des systèmes de transmission à puissance variable, qui mettent en oeuvre une commande de traction ou un embrayage à friction. En particulier, les fluides de la présente invention sont utiles dans une transmission de traction telle qu'on en décrit dans les publications et brevets US suivants : n° 1 867 553, 3 006 206, 3 225 617, 2 549 377, 3 115 049, 3 268 041, 2 871 714, 3 184 990 et 3 301 364 -C.E. Kraus, ASME, Communication 65, MD-30 (présentée à New-York, Réunion de New-York - 17-20 Mai 1956) -L.O. Hewko, Communication AIAA 67-429 (3ème conférence de spécialiste de joint de propulsion, présentée par AIAA à Washington, D.C., 17-21 Juin 1967).

Bien qu'il n'existe aucun moyen connu pour prévoir, par des considérations structurales ou chimiques, si un fluide donné peut constituer un lubrifiant satisfaisant dans une commande de traction, on peut expérimenter un fluide pour savoir s'il convient comme fluide de transmission, à l'aide d'équipements et méthodes

tels que décrits par J.O. Almen, dans le brevet U.S. n° 2 045 555 ou par F.G. Rounds, Journal of C.&E. Data, 5, No 4, pages 499-507 (1960) et ASLE Transactions, 7, 11-23 (1964). Une machine d'essai de traction expérimentale, particulièrement intéressante, est celle de L.O. Hewko et Coll., dans "Proceedings of the Symposium on Rolling Contact Phenomena, pages 157-185 (1962) Elsevier, Amsterdam Pays-Bas.

La demanderesse a trouvé que des naphtènes fluides en C_{16} à C_{40} , renfermant comme noyau dans leur structure, un dicyclohexyl-alcane ou un hydrindane, forment des lubrifiants particulièrement utiles dans des transmissions de commande à friction (traction), dans lesquelles le rapport de la commande est fixe ou variable.

On a trouvé de plus, qu'un système de transmission de puissance particulièrement utile, comprend une commande de traction par roulements à rapport fixe ou une commande à rapport variable avec, comme lubrifiant, une composition comprenant des hydrocarbures bouillant dans la gamme d'une huile de lubrification et présentant une absorption UV inférieure à 0,6, à 260 millimicrons (260 UVA) ; cette matière contient de préférence, au moins 10% en poids d'un hydrindane en C_{16} à C_{27} . Par exemple, on considère un système de transmission avec une commande de traction par roulements à rapport fixe, lubrifiée avec une charge de base d'hydrocarbures contenant en volume 45% de triméthyl-1,1,3-cyclohexyl-3-hydrindane (appelé plus loin DMMCHH), 5% de dicyclohexyl-2,5-méthyl-2-pentane (appelé plus loin DCHMP) et 50% d'une huile polyisobutylène de 5 cSt (à 100°C), dont plus de 33% des motifs répétés ont une configuration diméthyl-géminés ; le système de transmission de puissance obtenu peut travailler avec une force de traction résultante double de celle qu'il est possible d'obtenir avec les meilleurs des fluides de l'art antérieur, notamment avec des huiles minérales naphténiques.

De plus, comme lubrifiants de transmission de commande de traction, il est avantageux d'utiliser des naphtènes fluides en C_{13} à C_{40} , contenant comme motif structural, un spirodécane, spiropentane, perhydrofluorène, perhydrodiphényle, perhydroterphényle, décaline norbornane, perhydroindacène, perhydrohomotétraphtène, perhydroacénaphtène, perhydrophanthrène, perhydrocrysène, perhydroindane-spiro-1-cyclohexane, perhydrocarylophyllène, pinane, camphane, perhydrophénylnaphtalène ou perhydropyrène.

Selon une autre forme d'exécution de l'invention, très avantageuse, certains adamantanes et leurs dérivés fluorés, éthers ou esters, sont utiles comme fluides de traction, ou comme composants de tels fluides. De façon générale, de bonnes propriétés de traction semblent caractériser des composants renfermant un noyau adamantane, ou les alcoyl- ou cycloalcoyl-naphtènes pouvant être transformés en adamantanes. Cependant, afin de combiner mieux des propriétés de traction, de fluidité à 100°C et des propriétés à basse température, on préfère utiliser un groupe de perhydroaromatiques, dans lequel les naphtènes contiennent un noyau de : hydrindane, décaline, perhydropénanthrène, dicyclohexyle, perhydroterphényle, perhydroacénaphtène, adamantane, ou perhydropénaïlène.

On peut également utiliser des dérivés fluorés de ces perhydroaromatiques, dont un, plusieurs ou tous les atomes d'hydrogènes sont remplacés par du fluor.

En général, les naphtènes à indice de viscosité le plus bas (en particulier, inférieur à 0 dans le système ASTM-VI, sauf lorsque le noyau est phénanthrène ou adamantane) présentent les coefficients de traction les plus élevés. Ces naphtènes peuvent être utilisés seuls ou avec des additifs tels qu'agents dispersants ou antioxydants, ou en mélange avec certaines paraffines décrites plus loin, afin de changer les propriétés de fluide du lubrifiant résultant, celui-ci peut, en fonction de l'utilisation finale souhaitée, être utilisé sous forme de fluide à la température ambiante, semblable à celle d'un gasoil, ou sous forme consistante comme une graisse à roulement.

Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, on utilise un système de transmission de puissance comprenant une transmission de commande de traction, lubrifiée par une composition renfermant comme base un hydrocarbure bouillant principalement au-dessus de 260°C et ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 1,5 et 200 cSt (de préférence entre 1,8 et 20 cSt) ; cette matière comprend un ou plusieurs trimères perhydrogénés, dières ou codimères de styrène, α -méthylstyrène, β -méthylstyrène ou d'un dérivé mono- ou diméthylé sur le noyau d'un de ces styrènes.

Afin de contrôler la perte de fluide, il est préférable d'utiliser un liquide dont le point d'ébullition ne se situe pas au-dessous de celui du gasoil; il est plus souhaitable que l'ensemble ait son point d'ébullition compris dans la tranche des températures d'ébullition de l'huile de lubrification. En gros, l'huile

doit bouillir principalement aux environs de 260°C et de préférence surtout au-dessus de 315°C (sauf pour des graisses), 90% de la matière bouillant au-dessous de 510°C. On effectue de préférence la distillation de telles matières sous pression réduite, par exemple inférieure à 5 mm Hg, avec entraînement à la vapeur, sous vide, pour éviter une décomposition thermique.

Normalement les produits de réaction perhydrogénés, exempts de monomère, selon l'invention, contiennent des composants bouillant principalement entre 100° et 250°C sous 0,5 mm de Hg ; 10 la partie, choisie comme matière de base particulière, est obtenue par distillation sous vide; on recueille la fraction qui présente le point d'inflammation et la viscosité désirés. Le point d'inflammation est de préférence supérieur à 70°C et mieux, supérieur à 120°C. La viscosité et/ou l'indice de viscosité des huiles selon 15 l'invention peuvent aussi être ajustés par mélange approprié, notamment par addition des quantités contrôlées de parties légères, bouillant plus bas, et de parties lourdes, bouillant haut.

Des composants d'huile de viscosité supérieure, particulièrement utiles, sont les naphtènes correspondant aux produits 20 perhydrogénés trimères ou tétramères qui sont normalement présents en quantités mineures dans le dimérisat de styrène perhydrogéné de l'invention ; on peut concentrer ces produits dans les queues de distillation ou dans des fractions bouillant surtout au-dessus d'environ 325°C. Ces trimères et tétramères peuvent aussi être 25 préparés avec de hauts rendements par une polymérisation ultérieure du dimérisat avant la perhydrogénéation, en particulier lorsque le dimérisat est polymérisé avec du monomère supplémentaire.

Le dimère ou codimère perhydrogéné appelé plus loin "hydimère" peut être, de préférence, constitué principalement par 30 un cyclohexyl-hydrindane en C₁₆ à C₂₂, ou d'un dicyclohexyl-alca-ne en C₁₂ à C₂₉ : habituellement, il est formé par un mélange d'isomères de ces deux structures. Ces naphtènes sont représentés par les formules I et II respectivement, sur les dessins annexés : dans ces formules, n est 1, 2 ou 3 ; R₁ et R₂ sont hydrogène ou 35 méthyle ; R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ sont hydrogène méthyle, éthyle ou isopropyle ; R'₁ est méthyle ou éthyle, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇, R'₈ et R'₉, étant, tous ou certains, des hydrogènes ou des méthyles.

Par exemple, 209 g (239 ml) de β-méthyl-styrène peuvent 40 être polymérisés avec 7 ml de H₃PO₄•BF₃ pour donner un mélange

réactionnel dense, qui bout surtout à partir de 315°-325°C sous 1 atm. (120-125°C sous 0,75 mm de Hg) et comprend principalement le dimère représenté par la formule III.

On trouve aussi du trimère et du tétramère dans une fraction (45 g), bouillant entre 325° et 450°C (125-225°C sous 0,75 mm Hg).

Une telle matière hydrocarbonée ayant un coefficient de traction initial supérieur à celui du DMAP, soit 28 000 kg/cm² à 183 m/min, 95°C, il peut aussi contenir (en plus de dimère, trimère et tétramère perhydrogénés) jusqu'à 10% de composés aromatiques comme naphtalènes, phénanthrènes, acénaphthènes, indacènes, hydrindacènes, fluorènes, phénylindanes, phényl-hydrindanes et phényl-alcoyl-cyclohexyle. Ces aromatiques peuvent être utiles à l'occasion, en contribuant à dissoudre certains additifs dans le fluide. Cependant, pour prévenir toute dégradation du coefficient de traction sous les conditions sévères de travail rencontrées dans une transmission de commande de traction, on préfère que les hydrocarbures de base soient pratiquement exempts d'insaturation aromatique et oléfinique ; cet état est prouvé par une absorption UV inférieure à 0,1 à 260 millimicrons (260 UVA) et un indice d'iode inférieur à 2.

Lorsque les hydrocarbures de base, selon l'invention, comprennent essentiellement des naphtènes correspondant aux dimères ou trimères de styrène perhydrogénés ou à leurs dérivés alcoylés, ils ont un faible indice de viscosité, donc de médiocres propriétés à basse température, comme le point d'écoulement. On a trouvé de façon surprenante, que l'on peut préparer de nouveaux fluides de traction dont le coefficient de traction est au moins supérieur de 10% à celui de DMAP (à 183 m/min, 100°C, 28 000 kg/cm²) et dont l'indice de viscosité ASTM est supérieur à 40, en mélangeant certaines paraffines ramifiées avec les fluides de dimères ou trimères de styrène perhydrogénés, de l'invention.

On a trouvé avec étonnement qu'un système de transmission de puissance particulièrement utile comprend une transmission de commande à friction avec, pour lubrifiant, une charge de base d'hydrocarbures présentant une absorption UV à 260 my inférieure à 0,5 et comprenant au moins un cyclohexyl-hydrindane en C₁₆-C₂₂ substitué, dont la structure est donnée plus haut.

Cet hydrindane doit représenter au moins 5% en poids de la charge de base, avec de 0,1 à 20 parties en poids par rapport à

l'hydrindane, d'une paraffine ramifiée correspondant à un polymère, copolymère ou terpolymère liquide d'oléfine en C₄, C₅, C₆ ou C₇ complètement hydrogéné. De préférence, cette oléfine comprend iso-butylène, méthyl-3-butène-1, méthyl-4-pentène-1 ou diméthyl-2,3-5 butène-1. On préfère qu'au moins 33%, et mieux 90 à 100%, des motifs de répétition - à l'exclusion des groupes méthyle terminaux - du polymère oléfinique aient la structure représentée sous IV sur les dessins annexés, où R"₁ est hydrogène ou méthyle ; lorsque R"₁ est hydrogène, R"₂ est isobutyle ou isopropyle et quand R"₁ est 10 méthyle, R"₂ est un méthyle, éthyle, isopropyle ou isobutyle. Il est souhaitable aussi que le nombre moyen de ramifications par molécule soit supérieur à 3, la configuration géminée comptant pour 2 ramifications.

Par exemple, le polymère oléfinique peut avoir un poids 15 moléculaire moyen compris entre 170 et 1000, lorsqu'au moins 33% et de préférence au moins 50% des motifs de répétition du polymère (à l'exclusion des groupes terminaux) ont la structure de la formule V.

Avec une telle paraffine, correspondant à un polyisobutylène ou à un copolymère ou terpolymère d'isobutylène avec d'autres butènes, il est particulièrement avantageux de mélanger des hydrindanes tels que les isomères de méthyl-1 ou cyclohexyl-3-hydrindane ou triméthyl-1,1,3-cyclohexyl-3-hydrindane ou leurs mélanges.

25 L'huile paraffinique à nombreuses ramifications géminées, la plus préférée, a un spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui présente un pic, dû à l'encombrement des groupes méthylène (à environ 8,58 T) plus grand que le pic dû aux groupes de méthylène non encombrés (à environ 8,85 T). Dans des huiles de 30 pétrole paraffiniques ou naphténiques rafinées, on ne trouve pas de quantités notables d'huiles paraffiniques ramifiées ayant un si haut degré d'encombrement de méthylène et un degré plus faible de groupements de méthylène non encombrés.

Le nouveau fluide à base d'hydrocarbures, comprenant un 35 mélange d'au moins un naphtène en C₁₆ à C₄₀ et au moins une paraffine ramifiée, présente de préférence une viscosité comprise entre 1,8 et 20 cSt à 100°C, un indice de viscosité VTF supérieur à 40 et un coefficient de traction supérieur d'au moins 10% à celui de DMAP, pour 183 m/min., sous 28 000 kg/cm² à 95°C. Un produit parti-40 culièrement intéressant contient 5 à 50% en poids d'isomères de tri-

méthyl-1,1,3-cyclohexyl-3-hydrindane et de 1 à 18 parts d'un polymère ou copolymère d'isobutylène par part d'hydrindane en poids.

En plus ou à la place de la paraffine ramifiée, le fluide, selon l'invention, peut aussi contenir, pour améliorer l'indice de viscosité, de 2 à 25% en poids d'alcoyl hydrindanes en C₁₆-C₂₂ représentés par la formule VI, où R₁, R₂, R₃ et R₄ sont de l'hydrogène ou/et des radicaux de paraffines alicycliques en C₁ à C₁₂. Par exemple, on peut ainsi utiliser les hydrindanes suivants:

		Point d'ébul-	Viscosité	Indice de
		lition sous	cinématique	viscosité
	Hydrindane	0,5 mm, °C	à 100°C en	ASTM D2270
		cSt		VI
n-décyl-2-hydrindane				
	ne	129	2,50	0,49
15	décyl-5-hydrindane	130	2,43	150
n-butyl-2-n-hexyl-				
	1-hydrindane ...	119	2,36	63
n-butyl-5-n-hexyl-				
	6-hydrindane ...	119	2,18	88
20	n-butyl-2-n-hexyl-5-			
	hydrindane	123	2,28	131

Les oligomères perhydrogénés du styrène, α-méthyl-styrène, β-méthyl-styrène et leurs dérivés mono et diméthyl substitués sur le cycle, qui sont utiles dans la présente invention, peuvent être préparés à la manière classique de polymérisation par addition, suivie d'une hydrogénéation sous haute pression.

On peut choisir les conditions de polymérisation de façon que le mélange de polymères résultant contienne surtout le dimère voulu avec une quantité mineure de trimère et d'autres sous-produits. On peut effectuer aussi la polymérisation de façon à former un polymère à poids moléculaire élevé, semi-solide ou même solide ; ensuite on dépolymérise le haut polymère résultant par cracking thermique par exemple, de préférence sous pression réduite, pour obtenir une huile comprenant le dimère souhaité ou un mélange de dimères et d'autres sous-produits, comme des trimères. Par exemple, en dépolymérisant thermiquement sous pression réduite, un poly-α-méthyl-styrène de poids moléculaire élevé, on obtient une huile contenant une quantité minime d'un trimère du type hydrindane dont le poids moléculaire est 354 et la constitution celle de la formule VII.

On peut produire des huiles contenant des quantités majeures de ce trimère par distillation d'huiles de poly- α -méthylstyrene bouillant entre environ 330° et 500°C. Des trimères de ce type sont nommés plus loin des "trimères d'hydrindane" et le trimère ci-dessus est "HTAMS-H" (pour α -méthyl-styrene trimérisé hydrogéné, contenant l'hydrindane comme motif structural). Les autres formes de styrènes polymérisés sont appelés plus loin des "poly(alcoylcyclohexane)" ou dans le cas de polymères à trois motifs "trimère cyclo-hexane" ou HTAMS pour les trimères hydrogénés de l' α -méthyl-styrene qui ne renferment pas d'hydrindane comme motif structural.

Une fois perhydrogéné, ce trimère a une viscosité d'environ 120 cSt à 100°C et bout à environ 230°C sous 0,2 mm de Hg (ou environ 490°C sous 1 atm.) ; il sert de composant de matière de base selon l'invention, lorsqu'on désire une viscosité élevée. Ce trimère est aussi utile comme additif, pour accroître le coefficient de transmission moyen d'un fluide de transmission à base d'hydrocarbure, comme le montre plus loin le Tableau III.

Le polymérisation d' α -méthylstyrene, avec du chlorure d'aluminium comme catalyseur, fournit un produit de polymérisation qui contient une proportion même plus grande de ce trimère, à côté d'un second et majeur composant, le diméthyl-1,1-méthyl-3-phényl-3-indane.

Par la réaction du cumène avec du chlorure ferrique on obtient un produit de dimérisation de l' α -méthyl styrene, pratiquement exempt de trimère. Le triméthyl-1,1,3-phényl-3-indane est le seul composant majeur avec une quantité mineure de la forme parafine du dimère "insaturé aux extrémités" de l' α -méthyl-styrene, c'est-à-dire du (p-cumyl)-2-phényl-2-propane(un poly-alcoylcyclohexane) de la formule VIII.

Dans une mise en oeuvre de l'invention le fluide de transmission peut contenir des dimères au motif structural di(cyclohexyl) alcane, comme (p.-cumyl)-2-phényl-2-propane ou (dicyclohexyl)-2,5-méthyl-2-pentane perhydrogénés, ou des naphtènes qui renferment le noyau dicyclohexane dans leur structure, comme illustré par la formule IX.

Un type nouveau et préféré d'une telle matière à base d'hydrocarbures, utile comme lubrifiant dans une transmission de commande de traction, a un indice de viscosité VTF supérieur à 40 et un coefficient de traction supérieur à celui du DMAP (pour 183 m/

min sous 28 000 kg/cm² à 95°C) ; elle comprend un di(cyclohexyl)-alcan en C₁₄ - C₃₆ ou du dicyclohexane dont la température de transition vitreuse est inférieure à -30°C, ainsi que 0,1 à 20 parties en poids, par rapport à la teneur totale en naphtène, d'au moins un polymère copolymère ou terpolymère d'oléfine en C₄ à C₈ liquide, synthétique, complètement hydrogéné ; le di(cyclohexyl)-alcan ou dicyclohexane a la constitution de la formule X où n est 0 à 4 et R₁ à R₈ sont tels qu'hydrogène, méthyle, éthyle, n-propyle ou iso-propyle.

10 Dans tous les cas, on préfère que le dimère (hydimère) de styrène perhydrogéné final soit exempt d'insaturations aromatiques ou oléfiniques, dans la mesure où c'est possible du point de vue économique. Des quantités minimales de ces insaturés peuvent être éliminées des oligomères hydrogénés, à l'aide d'adsorbants comme gels de silice, argiles activées à l'acide ou tamis moléculaires de zéolite cristalline (par exemple, zéolite Y de sodium).

Le dimère perhydrogéné préféré, selon l'invention, est le cycloalcoyl hydrindane qui peut être préparé par le procédé Ipatieff-Pines. Tout cycloalcoyl perhydroindane qui a une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 1,5 et 200 cSt, et de préférence entre 3 et 20 cSt, et bout entre 200°C et 500°C sous 1 atm., peut servir de lubrifiant dans un convertisseur de couple moteur à friction, en particulier lorsque cet hydrindane est un composant d'un fluide qui renferme aussi une huile oléfinique ramifiée, obtenue par hydrogénéation d'un polymère, copolymère ou terpolymère d'oléfine en C₄, C₅, C₆ ou C₇ synthétique et liquide (par exemple : le polyisobutylène). De préférence, il y a plus de 3 ramifications par molécule. La matière selon l'invention peut aussi renfermer des mélanges de cycloalcoyl-perhydroindanes (qui peuvent comprendre d'autres alcoyl-hydroindanes), tels que ceux qui sont obtenus par hydrogénéation de fractions de gasoil catalytique bouillant surtout au-dessus de 275°C, ou par alcoylation de ces fractions avec des oléfines en C₂ - C₁₀, de préférence C₃ et C₄, suivie d'hydrogénéation.

Des di(cyclohexyl)-alcanes, utiles comme composants de la matière selon l'invention, peuvent aussi être préparés par polymérisation anionique ou radicalaire de styrènes. Le (méthyl-4-cyclohexyl)-1-(méthyl-2-isobutyl-5-cyclohexyl)-1-méthyl-2-propane(C₂₂H₄₂), de formule XI, est particulièrement utile.

Un fluide à base d'hydrocarbures, qui bout principalement au-dessus de 260°C, a une viscosité supérieure à 3 cSt à 100°C et

comprend un naphtène correspondant à un dimère ou codimère perhydrogéné de styrène, α -méthyl-styrène, β -méthyl-styrène ou leurs dérivés mono ou diméthylés sur le noyau ; il est utile comme lubrifiant dans une transmission de commande à traction, car il présente un coefficient de traction élevé et une bonne stabilité, lorsqu'on le soumet à un usage prolongé dans une telle transmission ; cependant, un tel système de transmission de puissance est limité aux applications, dans lesquelles on ne travaille pas à des températures inférieures à -18°C environ comme dans les sous-marins ou dans des vaisseaux maritimes ou pour des transmissions industrielles maintenues dans des bâtiments où la température est au-dessus d'environ -18°C et de préférence au-dessus d'environ 5°C. Naturellement, un tel lubrifiant peut servir dans une transmission exposée à des températures inférieures à 0°C, pourvu que l'huile soit maintenue à une température supérieure; par exemple au moyen d'un réchauffeur.

Pour l'utilisation à basse température, où l'on doit faire face à des pressions de fluide extrêmement élevées, comme c'est le cas dans des transmissions sous-marines externes à égalisation de pression, on peut mettre en oeuvre un fluide de viscosité inférieure à 2 cSt à 100°C et un coefficient de traction un peu plus bas. Des exemples de tels fluides à faible viscosité sont les huiles U, Z, AC et AD du tableau III donné plus loin.

Pour des transmissions automatiques à vitesse variable d'automobile, où le poids, le coût et la simplicité de l'assemblage ont une grande importance, et dans lesquelles on peut rencontrer des températures aussi basses que -40°C, il est préférable d'utiliser pour la transmission d'automobile, un lubrifiant dont la viscosité ne dépasse pas 7 000 cSt environ à -30°C et dont le point d'écoulement ne soit pas supérieur à environ -40°C. Cependant, un tel fluide doit avoir un indice de viscosité de préférence supérieur à 400 VTF- VI (et mieux, supérieur à 75) et une viscosité à 100°C, comprise entre 3 et 15 cSt.

Certaines huiles de paraffine, pour un indice de viscosité donné, présentent un coefficient de traction supérieur à celui des autres huiles de paraffine. Ces huiles possèdent une forte proportion de motifs de la formule IV, où Rⁿ₁ est hydrogène ou méthyle ; lorsque Rⁿ₁ est hydrogène, Rⁿ₂ est isopropyle ou isobutyle, et lorsque Rⁿ₁ est méthyle, Rⁿ₂ est méthyle, éthyle, isopropyle ou isobutyle.

Dans une autre variante de l'invention, le système de transmission de puissance comprend une composition dont la viscosité cinématique à 100°C est entre 1,8 et 20 cSt ; cette composition comprend au moins une paraffine ramifiée, dans laquelle au moins 5 33% des motifs de répétition ont la structure de la formule IV', où R₁ est hydrogène ou méthyle et R₂ est isopropyle ou isobutyle. De préférence, le nombre moyen de ramifications par molécules est supérieur à 3 (le groupe isopropyl ou isobutyl comptant pour deux ramifications). On ne trouve pas de quantités notables de paraffine 10 aussi ramifiées dans des huiles de pétrole raffinées. Un tel système de transmission de puissance est particulièrement avantageux lorsque la paraffine ramifiée a un point de coulée inférieur à 0°C et un poids moléculaire moyen compris entre 188 et 560. Il est souhaitable qu'au moins 90% des motifs répétés (à l'exception des groupes 15 terminaux) de la paraffine ramifiée, aient la configuration donnée plus haut. Selon une forme d'exécution particulièrement préférée de l'invention, une transmission de commande de traction est lubrifiée par un fluide comprenant au moins une paraffine ramifiée du type susindiqué, avec de l'hydrogène à la place de R₁ lorsque R₂ est 20 isobutyle, et avec R₂ isopropyle pour R₁=méthyle (huiles 7 et 9 du tableau I).

Parmi les huiles hydimères (huiles 5 et 14, tableau I), l'huile présentant la plus forte proportion d'oligomères du type hydrindane (huile 5) tend à avoir, pour 300 m/s, un coefficient de 25 traction moyen supérieur et un indice de viscosité VTF supérieur aux grandeurs correspondantes de l'huile hydimère (huile 14) renfermant une plus forte proportion d'éléments di-cyclohexyl.

Des nouveaux fluides de traction peuvent être préparés à partir de mélanges de naphtènes et de paraffines ramifiées ; ces 30 mélanges fluides présentent de meilleures propriétés de traction que l'un ou l'autre de ses composants. Par exemple, on peut obtenir des huiles à bon coefficient de traction et bon indice de viscosité, en mélangeant au moins une huile hydimère avec au moins une huile de paraffine ramifiée, par exemple du polyisobutylène perhydrogéné, contenant une forte proportion de motifs répétés de formule IV.

Le tableau I indique les constitutions trouvées pour certaines huiles et/ou les modes de préparation. Le tableau II donne certaines propriétés des huiles essayées, en particulier leurs coefficients de traction sous des conditions variées, déterminés par la

Copy

méthode de l'article de F.G. Rounds dans J.O. & E. Data, mentionné plus haut. Dans ces essais de traction, chaque huile renfermait 1% de dibutylparacrésol (DBPC) comme antioxydant.

Dans les mélanges selon l'invention, on préfère mettre en œuvre des paraffines ramifiées bouillant dans une gamme de températures relativement étroite (c'est-à-dire des paraffines de poids moléculaires assez semblables) ; on préfère également les huiles obtenues par hydrogénéation d'un polymère d'oléfine formé à l'aide de catalyseurs de Ziegler ou par cracking thermique d'une oléfine fine fortement polymérisée. Des polymères provenant de la catalyse à l'aide sont choisis en second lieu ; en troisième choix, on prend des polymères obtenus avec des catalyseurs à radicaux libres. En général, le composant paraffinique ramifié, préféré selon l'invention, est obtenu par polymérisation d'une oléfine, telle qu'isobutylène, avec par exemple un catalyseur de Ziegler, pour constituer un polymère de poids moléculaire assez haut et qui se présente sous forme fortement visqueuse ou même sous forme de gel à température ambiante. On craque thermiquement ce polymère assez haut pour produire une huile de viscosité désirée. Cette huile est alors complètement hydrogénée, pour former une huile de paraffine ramifiée comportant, dans le cas de l'isobutylène, un haut degré de disubstitutions géminées ou ramifications couplées. Bien qu'on puisse préparer une huile équivalente par polymérisation, distillation et hydrogénéation, on obtient un produit beaucoup plus uniforme avec de plus un rendement supérieur de 33% à l'aide du procédé selon l'invention, par polymérisation à un degré supérieur à celui que l'on désire, puis cracking thermique (particulièrement sous pression réduite) qui produit finalement une huile à la viscosité désirée, bouillant dans la marge habituelle.

Dans une variante du cracking thermique suivi d'hydrogénéation sévère, on peut obtenir des huiles de paraffines ramifiées par hydrocracking d'un polymère d'oléfine visqueux.

On préfère des huiles qui possèdent un plus grand nombre de ramifications diméthyle géminées, comme l'huile de polyisobutylène préparée par cracking thermique suivi d'hydrogénéation, à partir d'un polyisobutylène polymérisé à basse température de poids moléculaire élevé et à structure régulière. Les huiles faites par un tel cracking thermique présentent un spectre RMN différent de celui des huiles préparées par polymérisation à haute température; des coupes étroites de gamme de points d'ébullition, extraites de

69 13753

2036999

ces huiles craquées thermiquement, possèdent des indices de viscosité compris entre 90 et 110.

Une mise en oeuvre de l'invention comprend une transmission de commande de traction lubrifiée par une composition dont
 5 la viscosité cinématique à 100°C est entre 1,5 et 200 cSt ; cette matière comprend une huile isobutylène complètement saturée de poids moléculaire compris entre 200 et 1000, un point de coulée inférieur à -18°C et un indice de viscosité ASTM supérieur à 90 ; elle ne contient aucune fraction de distillat d'indice de viscosité inférieur à 80 et l'analyse de son spectre RMN révèle que sa structure contient 60 à 100% d'unités isobutylène se répétant de façon régulière et possédant une structure diméthyle géminée. Dans une telle huile, le spectre RMN présente un grand pic à environ 8,58 ppm.

15 Des huiles, produites selon l'invention, par dégradation thermique sous pression réduite d'isobutylène régulier, fortement polymérisé (c'est-à-dire du polyisobutylène montrant une forte condensation en méthylène, prouvé par le pic à 8,58 ppm) peuvent être hydrogénées, pour fournir de nouvelles huiles de paraffine ramifiées synthétiques, particulièrement utiles comme composants de fluides de traction. Le caractère intéressant, inattendu, des nouvelles huiles polyisobutane peut être constaté par la comparaison des propriétés rapportées pour l'huile D avec celles de l'huile P dans le tableau III. L'huile D est un mélange de 30% d'un dimérisat perhydrogéné d' α -méthyl-styrène et de 70% d'huile 34 (un polyisobutylène très régulier obtenu par cracking thermique), tandis que l'huile P contient 30% de la même huile hydrométrie et 70% d'huile S qui est semblable à l'huile 19, c'est-à-dire à une huile obtenue par hydrogénéation d'une huile provenant directement de la polymérisation acide d'un courant de butylène mélangé. L'huile D renferme la nouvelle huile de polyisobutylène hydrogéné de façon régulière, et présente un coefficient de traction moyen, à 300 m/min, de près de 18% supérieur à celui de l'huile P qui contient le polyisobutylène mélangé hydrogéné.

30 35 Le spectre RMN de l'huile 34 diffère grandement de celui de l'huile 19 (ou huile S). L'huile 34 est du polyisobutylène hydrogéné, obtenue par cracking, qui présente un grand pic RMN à environ 8,58 ppm et presque aucun pic à 8,84 - 8,85 ppm. Un pic à environ 8,84 - 8,85 ppm indique un tassemement maximum de méthylène et un pic à 8,84 - 40 8,85 ppm correspondant à des groupes méthylène clairsemés, associés à

une chaîne ramifiée.

Dans le tableau III, l'huile J est une nouvelle huile, préparée par mélange d'huile (34) de polyisobutylène hydrogénée, présentant un pic RMN à 8,58 τ et presque aucun à 8,84 - 8,85 τ , avec de l'huile S préparée par hydrogénéation d'un produit direct de la polymérisation acide de butylènes, qui se caractérise en RMN par un pic très faible ou nul à 8,58 τ et un grand pic à 8,84 - 8,85 τ . Ces nouvelles huiles mélangées, et un système de transmission les contenant, font partie de l'invention ; ces huiles/particulièrement utiles lorsqu'on les mèle avec une huile de pétrole hydrogénée ou avec un naphtène de C₁₃ à C₄₀.

Lorsqu'on distille l'huile 19, la tranche de points d'ébullition est relativement grande (240 à 570°C) et l'on obtient des quantités considérables de fraction à points d'ébullition supérieurs (10% à plus de 560°C) et à points d'ébullition inférieurs. Les indices de viscosité des différentes fractions de distillation sont nettement inférieurs à celui de l'huile dans son ensemble. Cela indique que l'indice de viscosité de l'huile 19 est le résultat du procédé bien connu de mélange "dumbbell".

Même après hydrogénéation, une telle huile, obtenue par mélange, qui bout sur une large gamme de températures, porte peu de ramifications géminées, et dont l'indice de viscosité est obtenu par mélange "dumbbell", ne convient pas, comme composant d'un fluide de traction paraffine-naphtène obtenue par mélange, aussi bien que le polyisobutylène craqué et hydrogéné. Par exemple, on peut comparer l'huile 13 (mélange comportant une telle huile de polybutène à large intervalle d'ébullition et contenant peu de ramifications géminées) avec l'huile 1 qui est un mélange comportant la même proportion d'une fraction de points d'ébullition étroite d'huile de polyisobutylène, portant plus de 90% de ramifications géminées.

L'huile 37 est une fraction de polypropylène bouillant dans une gamme étroite de températures, obtenue à partir d'une fraction plus grande qu'est l'huile 45. Par comparaison de ces deux huiles, on voit que la fraction étroite, de points d'ébullition, correspond à un coefficient de traction bien meilleur que celui de l'huile apparentée. Par exemple, le coefficient de traction de l'huile 37 est supérieur de 17% à celui de l'huile 45, à 300 m/min, 95°C et 35 000 kg/cm². Dans les mélanges selon l'invention, de naphtène avec paraffines ramifiées, il est préférable que chacun

des composants, et en particulier la paraffine ramifiée, appartenant à une fraction aussi étroite que possible de points d'ébullition, en tenant compte des points de vue technique et économique.

Une autre paraffine régulièrement et fortement ramifiée, 5 et utile comme fluide de traction dans les mélanges selon l'invention, peut être préparée par hydrogénéation d'un polymère d'isobutylène obtenu par polymérisation d'isobutylène à 98-100%. Le poids moléculaire moyen du polymère peut être contrôlé par le contrôle de la température de polymérisation ; on peut aussi craquer 10 thermiquement un produit à poids moléculaire élevé pour produire un polymère à plus faible poids moléculaire.

Lors de la préparation de l'huile paraffinique, selon l'invention, qui porte autant de groupes diméthyl géminés, à l'aide du cracking thermique d'un polyisobutylène à poids moléculaire 15 élevé, suivi d'hydrogénéation, on préfère utiliser un polymère d'isobutylène dont le poids moléculaire Staudinger se situe entre environ 15000 et 27000 (c'est-à-dire un polymère à l'état semi-solide, collant, plastique et lourd). Cependant, on peut aussi préparer les huiles selon l'invention par dégradation thermique de 20 butylène plus fortement polymérisé, ou d'huiles de polyisobutylène de poids moléculaires inférieurs, compris entre environ 1000 et 15000.

On prépare d'autres huiles servant de fluides de traction ou de composants de tels fluides (en particulier comme troisième 25 composant des mélanges perhydrométhane-paraffines ramifiées), par perhydrogénéation des mélanges d'as-hydrindacènes et d'indanyl-phényl-alcanes, obtenus par réaction d'indanes avec HF et BF_3 en phase liquide à 10-110°C. Par exemple, au contact de HF et BF_3 , l'indane produit du benzène, as-hydrindacène et (indanyl-2)-1-phényl-3-propane. On élimine de préférence, les composants à points d'ébullition inférieurs (par exemple benzène et indane intact) par distillation par exemple, avant d'effectuer la perhydrogénéation. On obtient, de façon similaire, un composant utile d'un fluide de traction résultant d'un mélange, par perhydrogénéation des mélanges de 35 réaction produits par contact d'octahydroanthracène ou octahydrophénanthrène avec un catalyseur acide, comme HF-BF₃ ou un catalyseur de zéolite cristalline.

Comme troisième composant des fluides naphtène-paraffine ramifiée, on peut aussi mettre en oeuvre de 5 à 50% d'une huile 40 polyoctène-1 perhydrogénée, dont l'indice de viscosité VTF est

supérieur à 80 et de préférence supérieur à 100.

Un autre aspect de l'invention comprend une transmission de commande de traction, lubrifiée par une composition comprenant une charge de base d'hydrocarbures dont la viscosité cinématique à 5 100°C est comprise entre 1,5 et 200 cSt ; cette charge comprend une décaline en C₁₂ - C₃₀ dont un substituant au moins est un alcoyle en C₁ à C₅, un cycloalcoyle de C₅ à C₆ ou un alcoylcyclohexyle et alcoylcyclopentyle de C₆ à C₁₀. Par exemple, des alcoylnaphthalènes, comprenant des fluides à base d'hydrocarbures qui contiennent ces 10 alcoylnaphthalènes, peuvent être transformés en un fluide alcoyldécaline par hydrogénéation poussée, sous des pressions d'hydrogène supérieures à 70 kg/cm² et de préférence supérieures à 105 kg/cm², ou mieux encore, entre 210 et 700 kg/cm².

Le fluide de décaline résultant peut renfermer jusqu'à 15 10% d'aromatiques résiduels sous forme de gel ; cette quantité doit de préférence être inférieure à 1% par rapport à la décaline ; l'absorption UV de ce fluide doit être inférieure à 0,1. Ces fluides de traction contenant des décalines présentent une meilleure association de propriétés de fluide et de traction ; utilisés dans une 20 transmission de traction, ils ont une durée de vie efficace, plus longue que celle des fluides d'alcoylnaphthalène de l'art antérieur. Les propriétés d'une telle décaline, la tétraisopropyldécaline (TIPD), sont données dans les tableaux I, II et III suivants. (voir les huiles 17, 11, 21, G et AA).

25 Une telle charge de base d'hydrocarbures, nouvelle et préférée pour servir de lubrifiant dans une transmission de commande de traction, présente un indice de viscosité VTF supérieur à 40 et un coefficient de traction meilleur que celui du DMAP, pour 183 m/min, 28 000 kg/cm² à 95°C ; elle comprend une décaline, dont 30 la transition vitreuse a lieu en dessous de -30°C, et de 0,1 à 20 parties en poids par rapport au poids total en naphtène de la charge, d'au moins un polymère, copolymère ou terpolymère d'oléfine en C₃-C₈ qui est liquide, synthétique et complètement hydrogéné.

35 On obtient une base d'hydrocarbures particulièrement utile comme fluide de traction par hydrogénéation poussée d'une fraction de raffinerie contenant un haut pourcentage d'alcoylnaphthalènes.

Des fluides plus visqueux, à points d'ébullition supérieurs peuvent être préparés à partir d'hydrocarbures à points d'

ébullition supérieurs ou d'un effluent contenant du diméthylnaphthalène, par alcoylation du diméthylnaphthalène avec une monoléfine en C₂ à C₅ (avec du HF.BF₃ comme catalyseur, par exemple) avant hydrogénéation. Pour une telle alcoylation, une matière première particulièrement adéquate contient une forte proportion de DM-2,4-N. On peut éliminer des aromatiques résiduels d'un effluent de raffinerie hydrogéné contenant des décalines, à l'aide d'un adsorbant tel qu'un tamis moléculaire de zéolite ou gel de silice.

Dans une autre mise en oeuvre de l'invention, on a découvert que l'on peut améliorer à la fois les propriétés de traction et propriétés rhéologiques des huiles de pétrole classiques, renfermant normalement de 15 à 60% d'aromatiques sous forme de gels, ou des huiles naphténiques traitées à l'hydrogène de façon habituelle et/ou traitées par l'acide et/ou traitées au solvant (elles peuvent renfermer aussi peu que 5% de tels gels), par un hydroraffinage poussé, qui diminue ou élimine ces hydrocarbures aromatiques de ces huiles. Cet aspect de l'invention s'oppose aux enseignements de l'art antérieur qui soulignent que l'hydrogénéation n'a que peu ou pas d'effet sur les propriétés de traction d'huiles naphténiques.

La technique antérieure n'a pas tenu compte d'une chose : le traitement usuel à l'hydrogène n'a en effet que peu ou pas d'effet sur les propriétés de traction d'une huile naphténique ; cependant, si les conditions d'hydrogénéation sont suffisamment dures pour éliminer virtuellement les hydrocarbures aromatiques de l'huile résultant de cette opération, les propriétés de traction sont nettement améliorées (cela est peut être dû à la nature du naphtène produit à partir de ces aromatiques). Cette découverte est illustrée dans les tableaux I, II et III, par la comparaison des huiles 12, 18, 22, 24, 27, 30, 33, 35, 36, 50, 51, I et AB.

En comparant par exemple les huiles 23 et 19, on a également constaté que l'hydrogénéation d'une huile de polybutène, jusqu'à un indice d'iode inférieur à 2, améliore quelque peu le coefficient de traction moyen.

Par exemple, l'huile 36 est un distillat naphténique qui est raffiné à l'hydrogène avec des oxydes de nickel et molybdène sulfurés sur catalyseur d'alumine, à 70 kg/cm² d'hydrogène et 340 °C ; le débit horaire de liquide (DHL) de l'alimentation primaire est de 0,5 et celui du produit recyclé est de 3,5. L'hydrogénéation sévère de cette huile hydroraffinée donne l'huile 27 dont l'indice

de viscosité est bien plus élevé et le coefficient de traction notablement amélioré. Cette hydrogénéation sévère peut être effectuée sous 210 kg/cm² d'hydrogène pendant 6 heures dans une bombe, en utilisant du nickel Raney comme catalyseur (bien que du platine 5 sur alumine donne des résultats similaires) ; on fait ensuite une adsorption sur gel de silice pour ôter des aromatiques résiduels (1% environ).

Selon l'invention, il est préférable que cette quantité d'aromatiques résiduels (gel) soit inférieure à 1%, pour pouvoir 10 utiliser comme fluides de traction ou composants de tel fluide, les huiles naphténiques sévement hydrogénées.

Dans une mise en oeuvre de l'invention, une transmission de commande de traction est lubrifiée par une composition renfermant un fluide hydrocarboné dont la viscosité cinématique à 100°C 15 se situe entre 1,5 et 200 cSt ; cette charge contient une huile naphténique avec moins de 1% d'hydrocarbures aromatiques. De préférence, l'absorption UV à 260 millimicrons de l'huile naphténique doit être inférieure à 0,05 et mieux, inférieure à 0,005. De façon type, ces huiles naphténiques peuvent avoir à 37°C, une viscosité 20 comprise entre 30 et 10 000 SUS.

Selon un autre aspect de l'invention, une transmission de commande de traction est lubrifiée par une composition d'une huile naphténique saturée ou complètement hydrogénée et de 0,1 à 10 parts en poids par rapport à cette huile naphténique d'au moins 25 un polymère, copolymère ou terpolymère d'oléfine de C₃ à C₈ qui est liquide, synthétique et complètement hydrogéné. Il est préférable que ce polymère liquide hydrogéné comprenne au moins 33% de ramifications diméthyl géminées, comme c'est le cas avec les huiles de polybutylène. Il est encore plus préférable d'utiliser une huile 30 de polyisobutylène portant au moins 90% et mieux, 100% de ramifications diméthyl géminées (à l'exclusion des groupes terminaux).

En comparant les propriétés fournies dans les tableaux II et III, pour l'huile 35 (lubrifiant naphténique N° 3 ASTM) et l'huile 30 (préparée par hydrogénéation sévère de l'huile 35 puis 35 élimination des aromatiques résiduels par adsorption sur gel de silice) on constate que l'indice de viscosité de l'huile fortement hydrogénée est bien supérieur et que le coefficient de traction moyen est aussi nettement accru. Une différence majeure de composition entre l'huile lubrifiante naphténique 35 et le distillat 40 naphténique utilisé pour préparer l'huile 22 est que ce distillat

renferme 45% d'hydrocarbures aromatiques avant l'hydroraffinage (et contient 21% de carbones aromatiques, c'est-à-dire C_A). La quantité d'aromatiques résiduels éliminée par gel de silice après hydrogénéation sévère du distillat, est alors très faible (moins de 1%) ; 5 cependant le distillat naphténique complètement hydrogéné résultant renferme un poids plus que double de naphtènes (un total de carbone/d'environ 70%) par rapport à celui que l'on trouve dans l'huile naphténique hydroraffinée, usuelle.

Dans les huiles naphténiques traitées sévèrement à l'hydrogène selon l'invention, au moins 15% (et de préférence plus de 25%) en poids des naphtènes inclus proviennent de la perhydrogénéation des aromatiques renfermées dans l'huile avant hydrogénéation.

Selon un autre aspect de l'invention, on prépare un fluide de traction naphténique saturé par hydrogénéation sévère (jusqu'à moins de 1% d'aromatiques sous forme de gel) d'un distillat naphténique (ou d'une huile naphténique raffinée à l'acide ou au solvant) ou d'un distillat naphténique hydroraffiné contenant au moins 10% d'aromatiques (gels) dont la viscosité cinématique à 20 100°C est inférieure à 3,0 et de préférence inférieure à 2,5 cSt. Par exemple, dans le tableau III, on étudie l'huile 50 obtenue par traitement sévère à l'hydrogène d'un distillat naphténique de 50 SUS à 37°C, contenant 40% d'aromatiques et présentant une absorption UV de 5,4 à 260 mμ.

Ce distillat naphténique léger fortement hydrogéné, peut alors être mélangé à des huiles oligomères perhydrogénées (telles que le trimère hydrindane perhydrogéné de l'α-méthyl-styrène) ; cela est illustré par l'huile 51 dans le tableau II. Les huiles selon l'invention contiennent plus de 50% et de préférence plus de 30 75% d'hydrocarbures naphténiques et moins de 2% d'hydrocarbures aromatiques.

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, on mélange l'huile naphténique sévèrement hydrogénée (dont la viscosité est comprise entre 30 et 10 000 SUS à 37°C) contenant plus de 50% 35 d'hydrocarbures naphténiques et moins de 1% d'aromatiques, avec de 0,1 à 10 parts en poids par rapport à l'huile naphténique perhydrogénée, d'au moins 1 polymère, copolymère ou terpolymère liquide synthétique, d'oléfine en C₄ - C₇ et qui est complètement hydrogéné. Il est préférable que l'huile paraffinique ramifiée 40 soit un polyisobutylène portant une forte proportion de ramifications.

tions diméthyl géminées dans ses motifs répétés dans la structure, selon la formule mentionnée plus haut. De préférence, une telle huile doit montrer un grand pic en RMN à environ 8,58 τ .

Un autre aspect de l'invention concerne de nouveaux fluides de mélange et exploite le fait que l'on peut améliorer les propriétés de traction d'huiles paraffiniques ramifiées portant peu de ramifications diméthyl géminées (ou ayant un grand pic RMN à environ 8,84 - 8,85 τ), en y incorporant un polymère liquide complètement hydrogéné d'isobutylène, dans lequel une forte proportion des motifs répétés comprennent une ramification diméthyl géminée (prouvée par un grand pic à environ 8,58 τ). Ces huiles de mélange peuvent être mélangées avec profit avec de 0,1 à 10 parts en poids de distillats naphténiques sévèrement hydrogénés, pour fournir un fluide de traction.

D'autres aspects de l'invention utilisent le fait que l'on a découvert que des naphtènes fluides de C_{18} à C_{40} contenant un perhydroterphényl ou des naphtènes fluides de C_{13} à C_{25} contenant du perhydrofluorène comme noyau de leur structure, fournissent d'utiles lubrifiants pour des transmissions de commande de traction, que la commande ait un rapport fixe ou variable.

Selon une mise en œuvre particulièrement utile, un système de transmission de puissance comprenant une commande de traction à rouleaux ou billes à rapport fixe ou une commande à rapport variable, est lubrifié par une composition incluant une charge de base d'hydrocarbures bouillant dans la gamme de l'huile de lubrification et dont la viscosité cinématique à 100°C est entre 2,0 et 12,0 cSt et l'absorption UV à 260 $\mu\mu$ est inférieure à 0,5 (et de préférence inférieure à 0,1) ; cette charge comprend au moins 5% - et de préférence au moins 10% - en poids d'un perhydroterphényle de C_{18} à C_{26} ou un perhydrofluorène de C_{13} à C_{25} . Par exemple, avec une transmission avec commande de traction à rouleaux à rapport fixe, qu'on lubrifie avec un fluide de base d'hydrocarbures contenant 10% en volume de perhydrofluorène et 90% en volume d'une huile de polyisobutylène (viscosité 5 cSt à 100°C), dans laquelle plus de 33% des motifs répétés ont la configuration diméthyl-géminée, on obtient alors un système de transmission de puissance qui peut travailler avec un couple moteur résultant supérieur à celui que permettent les meilleures huiles minérales naphténiques.

Selon l'invention, on préfère un système de transmission de puissance comprenant une transmission de commande de traction

lubrifiée par une composition incluant une charge de base d'hydrocarbures bouillant principalement au-dessus de 260°C et ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 1,5 et 200,0 (de préférence entre 1,8 et 20) cSt ; cette charge de base comprend un 5 orthoterphényl ou perhydrofluorène ou un dérivé saturé de substitution hydrocarboné de C₁₉ à C₄₀ de terphényl ou un dérivé de substitution hydrocarboné du fluorène perhydrogéné, dans lequel le substituant hydrocarboné est alcoyl, cycloalcoyl ou alcoylcycloalcoyl.

10 Le perhydrofluorène (ayant un indice de viscosité ASTM de 105, une viscosité cinématique à 100°C de 2,5 cSt et un point d'écoulement inférieur à 0°C) et ses dérivés de substitution alcoyl de C₁₇ à C₂₇ (par exemple le dérivé diméthyl) sont également utiles comme composants de fluides de traction, comme le sont des 15 perhydroacénaphthalènes. Des dérivés de fluorène et d'acénaphthalène perhydrogénés préférés peuvent être préparés par perhydrogénéation des composés du fluorène suivants (ou de leur dérivé hydro-) :

(acénaphtyl-5)-1-butane

(acénaphtyl-5)-1-hexane

20 méthyl-9-fluorène

(méthyl-4-benzylidène)-9-fluorène

phényl-9-fluorène

diméthyl-1,8-(tolyl-2)-9-fluorène

benzylidène-9-fluorène

25 Des dérivés de terphényl perhydrogénés, que l'on préfère, peuvent être obtenus par perhydrogénéation d'orthoterphényl (ou hydro-o-terphényle) ou méthyl-substitué-o-terphényles de C₁₉ à C₂₄, ou par hydrogénéation de courants hydrocarbonés contenant au moins 5% d'o-terphényl.

30 Normalement, les composés fluorène et terphényl perhydrogénés et exempts de monomère, selon l'invention, sont produits à partir de fraction de distillat que l'on peut trouver dans une raffinerie de pétrole, comme le courant de recyclage provenant du cracking catalytique ou de la déméthylation thermique d'hydrocarbures alcoylaromatiques. Des fluides de traction satisfaisants peuvent être compoundés avec ces fractions de distillat perhydrogénées, lorsque la fraction contient au moins 5% (et de préférence au moins 15%) de composés terphényl, fluorène, hydrofluorène ou hydroterphényl.

35 40 Lorsque la charge de base d'hydrocarbures selon l'inven-

tion, comprend essentiellement des naphtènes correspondants aux terphényl, fluorène ou leurs dérivés alcoyl ou cycloalcoyl, la charge présente un faible indice de viscosité, donc de médiocres propriétés à basse température, telles que le point d'écoulement ; on a trouvé que l'on peut préparer de nouveaux fluides de traction dont le coefficient de traction est supérieur de 10% au moins à celui du DMAP (à 183 m/min, 95°C, 28 000 kg.cm²) et l'indice de viscosité ASTM est supérieur à 40, en mélangeant de 1 à 20 parts en poids des hydrocarbures paraffiniques fluides, ramifiés et tenant une moyenne de plus de 3 ramifications par chaîne, avec des naphtènes fluides ^{de} C₁₈ à C₄₀ contenant du perhydroterphényl ou perhydrofluorène comme noyau dans la structure.

On a découvert de façon surprenante, qu'un système de transmission de puissance particulièrement utile comprend une transmission de commande à friction lubrifiée par une charge de base d'hydrocarbures pratiquement saturés, dont l'absorption UV à 260 μ est inférieure à 0,5 ; elle comprend au moins un membre tel que le perhydro-orthoterphényl, les dérivés de substitution par des hydrocarbures en C₁₈ - C₄₀ de terphényles, perhydrofluorène et les dérivés de substitution par des hydrocarbures de C₁₄ à C₂₅ de perhydrofluorène ; le composé perhydroterphényl ou perhydrofluorène est présent en une quantité d'au moins 5% en poids de la charge de base, dans laquelle il y a de 0,1 à 20 parts en poids par rapport au perhydrofluorène, d'un copolymère, copolymère ou terpolymère liquide et complètement hydrogéné d'oléfines en C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ ou C₈. On préfère que l'oléfine soit isobutylène, méthyl-3-butène-1, méthyl-4-pentène-1 ou diméthyl-2,3-butène-1. On préfère davantage qu'au moins 35% (et mieux 90-100%) des motifs répétés (à l'exclusion des groupes terminaux) de ce polymère d'oléfine, aient la structure de la formule IV, où R"₁ est hydrogène ou méthyl ; lorsque R"₁ est hydrogène, R"₂ est isopropyl ou isobutyl et lorsque R"₁ est méthyl, R"₂ est méthyl, éthyl, isopropyl ou isobutyl.

Selon une autre caractéristique de l'invention, un système de transmission de puissance comprend une transmission de commande de traction lubrifiée par une charge de base d'hydrocarbures dont la viscosité cinématique à 100°C est entre 1,5 et 200,0 cSt ; cette charge contient une huile paraffinique incluant moins à 1% en poids d'aromatiques et dont l'absorption UV à 260 μ est inférieure à 0,5. Il est préférable que l'huile paraffinique provienne de la sévère hydrogénéation d'une huile de pétrole ayant un

$C_p\%$ supérieur à 60, un $C_N\%$ supérieur à 30 et un $C_A\%$ supérieur à 2. L'huile paraffinique a de préférence un indice de viscosité ASTM supérieur à 80, un indice de réfraction à 20°C supérieur à 1,47 et une viscosité SUS à 37°C, comprise entre 60 et 3 000.

5 Selon un autre aspect, la charge de base contient de 5 à 75% d'un naphtène de C_{13} à C_{40} , dont la température de transition vitreuse est comprise entre -90 et -30°C et dont le noyau de la structure est : cyclohexyl hydrindane di(cyclohexyl)-alkane, spirodécane, spiropentane, perhydrofluorène, perhydrobiphényle, per-
10 hydroterphényle, décaline, norbornane, perhydroindacène, perhydro-~~no~~-motétraphénène, perhydroacénaphtène, perhydrophanthrène, perhydrocrysène, perhydroindane-1-spirocyclohexane, perhydrocarylophyllène, pinane, camphane, perhydrophénylnaphtalène, perhydropyrène ou adamantane.

15 Bien que les huiles de pétrole naphténiques et paraffiniques classiques contiennent des quantités minimes de membres distincts de quelques uns ou de tous les types de naphtènes ci-dessus mentionnés, il est très rare de trouver plus de 5% d'une classe distinctive quelconque dans une huile lubrifiante de pétrole donnée.

20 Donc, on doit analyser une huile paraffinique donnée, du type utile selon l'invention, afin de déterminer la teneur en certaines ou en toutes les différentes classes de naphtènes ; on doit ajouter à l'huile paraffinique au moins ^{un}/composé d'au moins une de ces classes de naphtènes en une quantité suffisante pour en accroître le coefficient de traction; De préférence, on doit augmenter de 10% au moins le coefficient de traction moyen, à 300 m/min, grâce à une telle addition de naphtènes.

25 Des naphtènes préférés pour un tel mélange sont ceux qui correspondent à un polymère, copolymère ou terpolymère perhydrogéné des monomères suivants : (1) styrène ; (2) α -méthyl-styrène ; (3) β -méthyl-styrène ; (4) dérivé mono ou diméthyl substitué sur le noyau de (1), (2) ou (3).

30 Un autre aspect de l'invention comprend un système de transmission contenant une huile paraffinique et de 1 à 10 parts en poids par rapport à l'huile paraffinique d'un polymère, copolymère ou terpolymère liquide d'oléfine de C_3 à C_8 .

35 Une autre classe de composant qui peut être mélangée avec ces huiles paraffiniques et ces huiles contenant les naphtènes ou les paraffines ramifiées préférés selon l'invention, est constituée par un lubrifiant naphténique sévèrement traité à l'hydrogène,

COPY

qui contient moins de 1% d'aromatiques et dont la viscosité se situe entre 30 et 10 000 SUS à 37°C.

L'huile I du tableau III illustre les avantages d'un aspect de l'invention, plus précisément c'est une matière à base 5 d'hydrocarbures, ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 1,5 et 200 cSt et comprenant une huile paraffinique avec moins de 1% en poids d'aromatiques et avec une absorption UV à 260 μm inférieure à 0,5, contenant de 5 à 75% d'un naphtène qui correspond à un polymère, copolymère ou terpolymère perhydrogéné du styrène, de l' α -méthyl-styrène, du β -méthyl-styrène, ou un dérivé mono 10 ou diméthylé sur le noyau, d'un de ces styrènes.

Selon une autre mise en oeuvre, un composant préféré d'un fluide de traction obtenu par mélange et qui peut être un fluide renfermant une huile paraffinique avec moins de 1% en poids d'aromatiques, est une huile de paraffine ramifiée, synthétique, et 15 saturée, préparée par mélange d'un polymère liquide complètement hydrogéné d'isobutylène ayant suffisamment des ramifications diméthyl-géminées, pour produire un grand pic en RMN à environ 8,58 τ , avec une huile de paraffine synthétique ramifiée, ayant peu de ramifications diméthyl-géminées (ainsi que le prouve un petit pic RMN 20 à environ 8,58 τ) et présentant une proportion assez importante de groupes méthylène non tassés pour produire un grand pic RMN à environ 8,84 - 8,85 τ . Elle est illustrée par l'huile J du tableau IV ; elle a un indice de viscosité VTF -VI de 83 et un coefficient 25 de traction moyen de 0,044 (à 300 m/min). De préférence, une telle huile ramifiée de paraffines, dont 10 à 90% en poids des paraffines présentent un haut degré de condensation en méthylène, et 30 à 10% un faible degré de condensation en ces groupes, présente un poids moléculaire moyen compris entre 170 et 1000. Une telle huile 30 de paraffine synthétique, obtenue par mélange, peut être aussi mélangée avec profit, dans le compoundage d'un fluide de traction, avec 1 à 10 parties en poids, par rapport aux paraffines ramifiées mélangées, d'au moins une autre paraffine ramifiée correspondant à un polymère, copolymère ou terpolymère complètement hydrogéné d'oléfine de C₃ en C₈. Des paraffines ramifiées préférées dans ces 35 mélanges, correspondent à des polymères complètement hydrogénés de propylène, méthyl-3-butène-1, méthyl-4-pentène-1, diméthyl-2,3-butène-1, hexène-1 ou octène-1 ou un copolymère de propylène et éthylène. Comme fluide de traction, on peut aussi utiliser une matière à base d'hydrocarbures contenant un mélange d'au moins 2

huiles de paraffines ramifiées et de préférence un mélange d'au moins une huile de paraffine ramifiée présentant un large pic RMN à 8,58 ppm, avec une autre huile paraffinique ramifiée à large pic RMN dans la zone 8,84 - 8,85 ppm et avec de 5 à 75% d'un naphtène en 5 C₁₃ à C₄₀ dont la transition vitreuse se fait entre -90° et -30°C, qui renferme comme noyau de structure : cyclohexyl-hydridane, di(cyclohexyl)alkane, spirodécane, spiropentane, perhydrofluorène, perhydrobiphényle, perhydroterphényle, décaline, norbornane, perhydroindacène, perhydrohomotraphtène, perhydroacénaphtène, perhydro-10 phénanthrène, perhydrocrysène, perhydroindane-1-spirocyclohexane, perhydrocarylophyllène, pinane, camphane, perhydrophénylnaphthalène, perhydropyrène, ou adamantane.

L'invention concerne aussi un système de transmission de puissance comprenant une transmission de commande à friction, 15 lubrifiée par une composition à base d'hydrocarbures dont la viscosité cinématique à 100°C se situe entre 1,5 et 200 cSt, et qui renferme au moins un composé adamantane saturé, en C₁₂ à C₄₀, ne contenant pas d'autres éléments que carbone, hydrogène, fluor et/ou oxygène. Dans ces composés, l'oxygène, s'il existe, doit être combiné 20 dans une liaison éther ou ester. Les composés adamantane saturés, préférés selon l'invention, sont les dérivés :

- (1) alcoyloxy d'alcoyl adamantanes (par exemple : méthoxy) ;
- (2) perhydrogénés de benzoxy-adamantanes ;
- (3) diesters contenant un ou deux noyaux adamantanes ;
- 25 (4) alcoylés des membres des groupes énumérés plus haut, dans lesquels le groupe alcoyle a de 1 à 10 carbones ;
- (5) cycloalcoylés des groupes énumérés plus haut, où le groupe cycloalcoyle est cyclopentane, cyclohexane, ou un mono- ou diméthyl- cyclopentane ou cyclohexane ;
- 30 (6) dicycloalcoyl-adamantanes où le groupe dicycloalcoyle est dicyclohexane, di(cyclohexyl)-pentane ou un de leurs dérivés mono-, di- ou tétraméthylés ;
- (7) alcoyl-adamantane, de préférence lorsque le groupe alcoyle contient 1 à 10 carbones ;
- 35 (8) adamantane substitué à la fois par des groupes alcoyle et cycloalcoyle, où le groupe alcoyle contient 1 à 10 carbones et le groupe cycloalcoyle est cyclopentyle, cyclohexyle éventuellement alcoylé ;
- (9) composés d'adamantane saturés, énumérés plus haut, fluorés,
- 40 Parmi les composés d'adamantane, préférés selon l'inven-

69 13753

2036999

tion, il y a le perhydro-1-benzoxy adamantane (préparé par perhydrogénéation de benzoxy-1-adamantane avec du nickel Raney comme catalyseur, à 200°C sous 210 kg/cm² de H₂) et les mono-esters de l'acide adamantane-1-carboxylique.

5 Les diesters suivants sont particulièrement utiles : diesters d'adamantane-diols-1,3 alcoylés ou d'adamantane-monoools-1 alcoylés, avec des acides alcanoïques ou cycloalcanoïques.

On peut aussi utiliser des produits d'alcoylation d'adamantane de C₁₀ à C₃₀, en position de têtes de ponts, ouverts en

10 1-4.

Des dérivés fluoro ou perfluoro des adamantanes notés plus haut, tels ceux que l'on obtient en faisant passer les adamantanes en phase vapeur sur un lit de CoF₃, dans un réacteur tubulaire maintenu à environ 350°C peuvent aussi servir de fluides 15 de traction.

Les composés préférés d'adamantane sont : diméthyl-butyl-adamantane, diméthyoctyladamantane, diméthylcyclopentyl-adamantane, diméthylcyclohexyladamantane, dicyclohéxyléthyladamantane, diméthyladamantedipelargonate et diméthyladamantanedicaproiate 20 dans lesquels tous les substituants sur les adamantanes sont en tête de pont.

On peut aussi mettre en oeuvre un fluide de traction comprenant un mélange d'adamantanes substitués, obtenus par contact d'une fraction du pétrole, pratiquement exempte d'insaturation aromatique ou oléfinique et contenant au moins un perhydroaromatique à trois cycles et au moins 12 carbones, avec un halogénure d'aluminium comme catalyseur, entre -5° et +50°C ; on poursuit le contact jusqu'à ce qu'au moins une forte proportion de perhydroaromatique ait été transformée en produit à structure adamantine. Ces adamantanes peuvent être ultérieurement changés par alcoylation. 30

Un mélange préféré de fluide de traction comprend du perhydrophénanthrène et de 0,1 à 10 parties par rapport à celui-ci, de cyclopentyldiméthyladamantane.

L'exemple 1 donne la préparation d'un polymérisat d'α-méthyl-styrène contenant une forte proportion de triméthyl-1,3,3-phényl-1-indane et une proportion moindre de trimères et de dimère insaturé d'α-méthyl-styrène.

L'exemple 2 indique l'hydrogénéation de l'huile poly(α-méthyl-styrène) de l'exemple 1, qui sert à produire un fluide contenant environ 70% de triméthyl-1,1,3-cyclohexyl-3-hydridane.

L'exemple 3 donne la préparation d'une huile paraffinique fortement ramifiée présentant un bon coefficient de traction et un bon indice de viscosité, par hydrogénéation de l'huile obtenue par cracking thermique d'un polyisobutylène de poids moléculaire élevé.

5 L'exemple 4 indique la préparation d'une huile paraffinique ramifiée par hydrogénéation de poly-(méthyl-3-butène-1)-1,3.

L'exemple 5 donne la préparation d'une huile de paraffine ramifiée par hydrogénéation d'un polymère liquide de diméthyl-2,3-butène-1.

10 L'exemple 6 illustre la performance avantageuse de deux fluides de traction selon l'invention, dans une transmission de traction, par rapport à celle d'un lubrifiant naphténique classique (huile 35) et d'un fluide de polybutène préparé par polymérisation d'un courant de butylène mélangé (huile 23).

15 EXEMPLE 1

Par polymérisation classique, catalysée à l'acide, on fait un polymère d' α -méthyl styrène industriel dont on place 466g dans un ballon d'un litre relié à une colonne de 25 mm ; on distille à sec sans reflux ni fractionnement ; la température de pot est de 20 290°C environ et celle de la vapeur environ 210°C, sous un vide voisin de 6 mm de Hg. On récupère 373 g de distillat et il y a un résidu d'environ 73 g. Le polymère d' α -méthyl-styrène industriel a un point de ramollissement de 100°C, une viscosité Gardner-Holdt de J.L, un poids spécifique de 1,075, un indice de réfraction à 25 20°C de 1,61, un poids moléculaire de 685, et les indices : d'iode o, d'acide o et de saponification o.

EXEMPLE 2

300 g du distillat obtenu dans l'exemple 1 sont placés dans une bombe d'acier inoxydable 316, avec 7,5 g de nickel Raney comme catalyseur. On établit une pression de 210 kg/cm² avec 100% d'hydrogène et une température de 150°C, dans la bombe. Lorsque la réaction exothermique se produit, on arrête le chauffage. On laisse la température s'élever jusqu'à 220°C environ et on maintient la pression d'hydrogène à 210 kg/cm² pendant 6 heures. On refroidit 35 lentement ensuite la bombe jusqu'à la température ambiante avec toujours une pression intérieure de 210 kg/cm² pour éviter la déshydrogénéation du produit hydrogéné. On étète l'huile résultante de poly(α -méthylstyrène) perhydrogéné pour éliminer des composants bouillant au-dessous de 125°C. Les propriétés du produit perhydro-40 géné restant sont données dans le tableau II (huile 5). On détermi-

69 13753

2036999

ne le coefficient de traction de ce fluide à l'aide d'un appareil-lage semblable à celui de F.G. Rounds, J.O. & E. Data, 5 pp 499-507 (1960), qui comporte deux roulements à billes en acier et nécessite 170 ml de lubrifiant ; on mesure le couple transmis par les roulements en fonction des charge, vitesse et température d'huile. Le coefficient est calculé à partir de ces mesures et est inscrit au tableau II. On essaye aussi le fluide comme lubrifiant dans une transmission prototype montée sur dynamomètre, utilisant des vitesses de 600 à 920 m/min et dans une automobile réelle avec une transmission de couple moteur. Les résultats de ces tests prouvent que l'huile est un fluide de traction satisfaisant ; cependant, ses propriétés à basses températures ne la rendent pas convenables pour l'utilisation automobile. Par analyse RMN, on constate que cette huile contient environ 20% de trimères (surtout hydrindane), environ 15 10% de (dicyclohexyl)-2,5-méthyl-2-pentane et environ 70% de triméthyl-1,1,3-cyclohexyl-3-hydriodane.

EXEMPLE 3

On craque thermiquement selon l'exemple 1 un polyisobutylène disponible industriellement, dont le poids moléculaire est de 20 10 000 ; il a été préparé par polymérisation à basse température avec AlCl_3 comme catalyseur. 50% environ de polymère se craquent en isobutylène et le reste est hydrogéné avec du palladium à 0,5% sur charbon de bois comme catalyseur, à 275°C et sous 105 kg/cm^2 d'hydrogène pendant 8 heures. L'huile de polyisobutylène hydrogéné résultante, présente les propriétés indiquées dans le tableau II (huile 34) et un grand pic RMN à 8,58°C avec presque rien à 8,84 - 8,85°C.

EXEMPLE 4

Un ballon d'un litre est rempli de 235 g de méthyl-3-butène-1 pur et sec, 16 ml d'une solution 1 M de $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ dans le cyclohexane et 14 ml de solution 1 M de TiCl_4 dans l'hexane. La réaction s'effectue à 30°C pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est alors agité avec 5 ml d'ammoniaque concentrée pendant une demi-heure ; le résidu de catalyseur est éliminé par filtration. 35 On évacue le solvant par distillation, puis on distille l'huile résultante exempte de solvant sous environ 0,5 mm de Hg pour ôter les produits bouillants en dessous de 140°C. On obtient 104 g de produit huileux de queue dont la viscosité cinématique est de 175 cSt à 100°C. Par RMN, on constate que la structure de l'unité polymère découle d'une addition 1,3- plutôt que de l'addition 1,2

69 13753

2036999

espérée. Donc, le produit correspond au poly(méthyl-3-butène-1)-1,3. Ce produit est craqué et hydrogéné selon l'exemple 3 et l'huile résultante est fractionnée. L'une des fractions de cette huile est l'huile 31 (tableau II). Le polyméthyl-2-butène-1 constitue, après 5 hydrogénéation, un bon composant de fluide de traction.

EXEMPLE 5

Selon le procédé, décrit dans l'exemple 4, on met en contact du diméthyl-2,3-butène-1 avec un catalyseur formé de 1,17 mole de sesquichlorure d'éthyl-aluminium et 1 mole de tétrachlorure de titane, à 30°C pendant 20 h. On élimine par distillation le monomère intact après réaction, depuis le mélange réactionnel exempt de catalyseur ; une huile est obtenue avec un rendement de 72%. Elle est hydrogénée selon le procédé de l'exemple 3. Les propriétés de cette huile hydrogénée (huile 9) sont données dans le tableau II.

15 Les polymères liquides de diméthyl-2,3-butène-1 servent aussi de fluides de traction ou de composants de tels fluides ; on peut constater leur stabilité à la chaleur et l'oxydation à l'aide des données du tableau II (huile 9). Des polymères de poids moléculaires supérieurs peuvent être obtenus à partir de diméthyl-2,3-butène-1, dans un système cationique avec du BF_3 comme catalyseur, à basse température (par exemple -78°C). Dans ces conditions, le rendement est de 13,5% par rapport à l'oléfine introduite ; le produit ainsi obtenu est un polymère supérieur de diméthyl-2,3-butène-1 qui est optiquement clair et souple ; la viscosité intrinsèque de 25 ce haut polymère est de 0,1 à 30°C dans du cyclohexane. Ces polymères servent d'additifs pour des compositions de cires afin de leur conférer résistance et dureté accrues.

EXEMPLE 6

L'huile de l'exemple 1 (huile 5) est essayée dans une 30 transmission de traction de la même façon que les huiles 1, 23 et 35. On fait de même pour les huiles 1, 23 et 35 des tableaux I et II. Le tableau V donne une comparaison de la force de traction maximum que l'on peut obtenir sans patinage avec ces fluides ; on donne aussi le coefficient de traction obtenu dans le dispositif d' 35 essai de laboratoire à 35 000 kg/cm^2 , 95°C et 300 m/min. L'huile 1 présente la meilleure combinaison de propriétés de traction et de fluidité (par exemple indice de viscosité). Dans le dispositif d' essai de laboratoire, on obtient pour l'huile 1, un coefficient de traction de 9% supérieur seulement à celui de l'huile 23 ; l'huile 40 est cependant capable de résister à une force de traction de 32%

69 13753

2036999

supérieure à celle de l'huile 23, sans patinage. L'huile 5 contient environ 20% de trimères perhydrogénés d' α -méthylstyrene et possède les meilleures propriétés de traction, mais le plus faible indice de viscosité de ces quatre huiles.

5

Dans les tableaux qui suivent T_v désigne la température de transition vitreuse. Pour les formules de certains composés on se réfère à celles/dessins annexés.

T A B L E A U I

Huile n°	Structure et/ou mode d'obtention
1	50% huile 6 + 50% huile 34 $T_v = -93^\circ C$
2	huile 1 + 4% polyacrylate (améliore l'indice de viscosité) + 35 ppm de silicone antimousse.
3	5 % huile 40 + 95% huile 6
4	30% huile 6 + 70% huile 34, $T_v = -88,5^\circ C$
5	Dimérisat perhydrogéné d' α -méthylstyrene (PHAMSD), 10%(dicyclohexyl)-2,5-méthyl-2-pentane (DCHMP) formule XVI, 20% trimères (surtout hydrindane) 70% triméthyl-1,1,3-cyclohexyl-hydrindane (DMMCHH), formule XVII $T_v = -66^\circ C$ densité= 0,93
6	Huile semblable à l'huile 5, mais contenant 15% de trimères.
7	Perhydrogénéation de poly(méthyl-4-pentène-1) : chaînes à motifs de formule IV avec $R''_1 = H$ et R''_2 isobutyle. $T_v = 86^\circ C$
8	10% huile 6 + 90% huile 19 $T_v = -95^\circ C$
9	Polymère perhydrogéné du (diméthyl-2,3-butène-1); formule IV avec R''_1 méthyle et R''_2 isopropyle. $T_v = -74^\circ C$
10	50% huile 6 + 50% huile 19 $T_v = -81^\circ C$
11	50% tétraisopropyldécaline 50% (TIPD) + 50% huile 19 $T_v = -78^\circ C$
12	/huile 22 + 50% huile 34
13	50% huile 6 + 50% huile 19 $T_v = -83^\circ C$
14	Dimérisat perhydrogéné d' α -méthylstyrene $T_v = -56^\circ C$

Tableau I (suite)

Huile n°	Structure et/ou mode d'obtention
	(30% DMMCHH, 30% DCHMP, 40% trimères avec quelques tétramères).
15	Dimérisat perhydrogéné de styrène (PHSD) - poids moléculaire moyen 305 : 15% de dimère d'hydrindane (formule XII) et dimère de dicyclo-alcane (formule XIII), 85% de trimères avec quelques tétramères. Tranche d'ébullition 150-225°C / 0,1 mmHg
	$T_v = -54^\circ\text{C}$
16	Huile 6 + 1/2 % tétraméthyldiamino-4,4'-phénylméthane (antioxydant) + 1/4 % N-phényl-napht-1-alamine + 1% tricrésolphosphate (agent anti-fatigue)
17	Tétraisopropyldécaline (TIPD) de formule XIV
	$T_v = -48,3^\circ\text{C}$
18	50 % huile 22 + 50% huile 19
19	Hydrogénéation sévère de l'huile 23 (polybutène A) formule XV.
	indice d'iode $\neq 0,1$
	$T_v = -93^\circ\text{C}$
20	70% huile 34 + 30% d'huile trimère de styrène hydrogénée (15,9 c st à 100°C) contenant moins de 10% de tétramère et de dimère
	T_v du mélange $= -102^\circ\text{C}$
21	30% huile 17 + 70% huile 34
	$T_v = -88^\circ\text{C}$
22	Distillat naphténique fortement hydrogéné (préparé par hydrogénéation poussée de l'huile 27)
23	Coupes mélangées de fractions très différentes de butènes mélangés, polymérisés à l'acide ; puis doux traitement à l'hydrogène (brevet US 3 100 808). L'huile résultante a un point d'inflammabilité de 143°C, elle bout entre 243° et 565°C + (90%) et a 40% de configuration géminée environ et moins de 5% de groupes cycliques.

69 13753

2036999

Tableau I (suite)

Huile n° Structure et/ou mode d'obtention

		$T_v = -88^\circ\text{C}$
	Poids moléculaire moyen 375.	
24	15% d'une huile d'indice de viscosité ASTM (D 2270) de 508 et une viscosité cinématique de 34,75 cSt à 100°C , obtenue par hydrogénéation d'un α -méthyl-styrène polymérisé, + 85% d'une huile d'indice de viscosité ASTM de 27 obtenue par hydrogénéation poussée (à moins de 1% d'aromatiques) d'un distillat naphténique de 110 SUS (viscosité à 37°C).	
25	Etroite marge d'ébullition (215° - 285°C/0,2 mm de Hg - poids mol. moyen 496) de l'huile 43.	$T_v = -84^\circ\text{C}$
26	Perhydrogénéation de l'huile 40 pour donner une huile hydimère contenant 55% de dimères de structures hydrindane (formule XII) et di-cycloalcane (formule XIII) et 45% de trimères. Poids mol. moyen : 247. Tranche d'ébullition 150 - 196°C / 0,3 mm de Hg.	$T_v = -75^\circ\text{C}$
27	Hydrogénéation poussée de l'huile 36 et élimination des aromatiques résiduels par adsorption sur gel de silice.	
28	30% d'huile 34 et 70 % d'huile similaire (2,94 cSt à 100°C) à l'huile 26 mais contenant 40% de trimères.	$T_v = -85^\circ\text{C}$
29	50% d'huile 34 + 50% d'huile de polystyrène hydrogéné (8 cSt à 100°C) similaire à l'huile 15 et contenant 80% de trimères (quelques tétramères) et 20% de dimères.	
30	Hydrogénéation de l'huile 35 jusqu'à $C_A \approx 2\%$ (le catalyseur est de l'oxyde Ni/Mo sulfuré -débit horaire liquide d'alimentation fraîche 0,5 / 3,5 de débit de recyclage, 340°C, 70 kg/cm ² d' H_2) nombre d'iode 15,3.	$T_v = -94^\circ\text{C}$
		$T_v = -79^\circ\text{C}$

Tableau I (suite)

Huile n°	Structure et/ou mode d'obtention
31	Hydrogénéation de méthyl-3-butène-1-polymérisé (formule XVIII) absorption UV = 2,5 à 195 m μ $T_v = -87^\circ C$
32	Diperlargonate de (diméthyl-5,7)-1,3-adamantyl (DMAP), formule XIX. $T_v = -87^\circ C$
33	Hydrogénéation (jusqu'à 30% d'aromatiques en gels) d'extrait à 90% d'aromatiques sous forme de gels, provenant d'extraction au furfural de distillat naphténique (viscosité 150 SUS) $T_v = -63,5^\circ C$
34	Hydrogénéation de polyisobutylène craqué, qui produit une huile présentant un grand pic à 8,58 °C et rien ou presque à 8,84 - 8,85 °C. Point d'ébullition initial : 343°C - Point à 90% : 532°C. Absorption UV à 195 m μ : 0,77 Poids moléculaire moyen : 409 n fois le motif de la formule V
35	Huile / $T_v = -112^\circ C$ ASTM n° 3 (lubrifiant naphténique) Nombre d'iode : 25,1 ; 43 % de gels aromatiques ; 21% C _A $T_v = -77^\circ C$
36	Hydrogénéation (débits horaires de 0,5 pour l'alimentation fraîche et 3,5 pour le recyclage, 343°C, 70 kg/cm ² d'H ₂ , Ni-Mo) de distillat naphténique de viscosité 300 SUS à 37°C, obtenu selon le procédé du brevet US 3 184 396.
37	Polypropylène hydrogéné - fraction étroite de P.E. (195 - 260°C / 0,2 mm Hg de l'huile 45.) Absorption UV à 195 m μ = 1,88 n fois la formule IV' avec R ₁ = H et R ₂ méthyle. $T_v = -67^\circ C$
38	Hydrogénéation poussée de l'huile 37. Absorption UV à 195 m μ = 0,50 $T_v = -64^\circ C$
39	Hydrogénéation de poly(hexène-1) Absorption UV à 195 m μ = 0,36

69 13753

2036999

Tableau I (suite)

Huile n°	Structure et/ou mode d'obtention
40	n fois la formule IV* avec R ₁ = H et R ₂ butyle Styrène polymérisé à l'acide ; 55% de dimères et 45% de trimères. T _v = - 48°C
41	Hydrogénéation du copolymère de 51 moles de pro- pylène et 49 moles de butène-1. Absorption UV à 195 m μ : 0,12 formule XX. T _v = - 83°C
42	40% huile 26 + 60% huile 38 T _v = - 80°C
43	Fraction 152 - 300 + °C / 0,2 mm Hg de polymère hydrogéné (catalyseur Ziegler) du butène-1 Absorption UV à 195 m μ = 0,17 - Poids moléculaire moyen 557 n fois formule IV* avec R ₁ = H, R ₂ éthyle. T _v = - 82°C
44	Copolymère hydrogéné (brevet US 2327,705) de 56 moles % d'éthylène avec 44% de propylène Absorption UV à 195 m μ = 0,00 T _v = - 96°C
45	Polymère hydrogéné de propylène (large fraction de points d'ébullition) formule IV* comme pour l'huile n° 37. Absorption UV à 195 m μ = 0,98 T _v = - 79°C
46	Polymère de octène-1 hydrogéné.
47	Hydrogénéation d'un polybutylène disponible dans l'industrie dont le nombre d'iode est # 48, la viscosité cinématique = 3,25 cSt à 100°C (huile légèrement craquée durant l'hydro- généation).
48	Polymère hydrogéné du pentène-1. T _v = - 106°C
49	50% huile 6 + 50% huile 22
50	Distillat naphténique (viscosité SUS = 55 à 37°C, contenant 40% d'aromatiques (gels) sévèrement hydrogéné jusqu'à moins de 0,4% d'aromatiques. Ces aromatiques résiduels sont éliminés par

Tableau I (suite)

Huile n°	Structure et/ou mode d'obtention
	adsorption sur gel de silice. L'huile obtenue a une absorption UV à 260 m μ = 0,00
51	50 % huile 50 + 50% huile 6.
52	huile 36 + 0,5 % de N-phényl-naphtyl-1-amine, 0,5% de tétraméthyldiamino-4,4'-diphénylméthane, 1% de tricrésylphosphate (pour augmenter le coefficient de traction)
53	Huile dimère hydrogénée (PE entre 195 et 250°C sous 1 mm de Hg) obtenue par distillation d'un produit de réaction, à 125°C pendant 1/2 h, de formaldéhyde avec du gas oil catalytique (bouillant entre 216 et 330°C) avec 1 mole de formaldéhyde pour 2 moles d'aromatiques, et un poids égal de catalyseur par rapport au formaldéhyde ; celui-ci contenant 3 moles d'acide acétique et 1 mole d'acide sulfurique.

69 13753

2036999

TABLEAU II

H Huile N°	1	2	3	4
C Coefficient de traction à 30 m/min, sous kg/cm ² ; °C				
(a) 21 000 ; 93°	...	0,033	0,029	0,027
(b) 28 000 ; 38°	...	0,056	0,055	0,059
(c) " ; 93°	...	0,055	0,054	0,054
(d) " ; 150°	...	0,044	0,045	0,050
(e) 3 500 ; 93°	...	0,049	0,049	0,050 (0,055)
" à 183 m/min				
(f) 28 000 ; 93°	...	0,059	0,058	0,057
V Viscosité cinétique à 99°C	...	6,69	9,09	4,28
I Indice de viscosité				
(g) ASTM	62	122	-45	41
(h) VTF	57	111	12	54
P Point de coulée, °C	-37°	-37°	-23
U Absorption UV à 260 mp	0,003	0,003	- 0,022
A Accroissement % pour l'huile :				
V ₁ Viscosité cinétique				
à 38°C	-	12	3,7	18,3
TAN	-	0	0,17	0,23

TABLEAU II (Suite)

	5	6	7	8	9	10	11	12
H ...								
C ...								
(a) ...	0,030	0,026	0,024	0,024	0,029	0,025	0,027	0,033
(b) ...	0,052	0,059	0,054	0,053	0,052	0,054	0,052	0,050
(c) ...	0,053	0,053	0,052	0,052	0,051	0,051	0,050	0,050
(d) ...	0,048	0,049	0,040	0,048	0,046	0,041	0,052	0,046
(e) ...	0,049	0,045	0,041	0,047	(0,053)	0,048	0,048	(0,054)
(f) ...	0,056	0,055	0,055	0,056	0,056	0,055	0,054	0,056
V ...	5,50	4,49	4,80	4,29	7,98	4,40	4,93	4,95
I								
(g) ...	-46	-42	19	48,5	-16	28	-88	76
(h) ...	- 9	10	37	60	2	48	-20	72
P ...	-21	-21	-46	-34	-12	-46	-	-43
U ...	0,003	-	-	-	0,055	-	-	0,024
A								
V ₁ ...	2,3	3,0	15,1	36,2	2,8	11,9	32,1	0,09
... ...	0	0,11	0	0,06	0,00	0	0,06	0,23

TABLEAU II (Suite)

H	...	13	14	15	16	17	18	19	20
C									
(a)	...	0,019	0,026	0,034	0,028	0,024	0,021	0,027	0,022
(b)	...	0,051	0,054	0,053	0,052	0,049	0,050	0,050	0,049
(c)	...	0,050	0,050	0,049	0,049	0,048	0,048	0,047	0,046
(d)	...	0,046	0,044	0,047	0,042	0,040	0,041	0,041	0,041
(e)	...	(0,055)	0,050	0,052	0,047	0,044	0,043	0,042	0,048
(f)	...	0,056	0,058	0,049	0,054	0,052	0,052	0,053	0,056
V	...	4,55	8,02	8,21	9,30	6,54	4,32	5,20	5,17
I									
(g)	...	28	-100	-141	00	-465	36	74	61
(h)	...	46	- 38	- 43	89,5	-150	52	68	58
P	...	-34	- 10	- 15	- 21	- 12	-34	-46	-34
U	...	0,022	0,003	0,02	0,003	0,01	-	-	0,027
A									
V ₁	...	15,9	-	2,7	3,3	-2,3	-	54,7	10,8
	...	0,17	-	0	0	0	-	0	0

TABLEAU II (suite)

H	...	21	22	23	24	25	26	27	28
C									
(a) ...	0,021	0,026	0,021	0,025	0,022	0,021	0,022	0,020	
(b) ...	0,047	0,047	0,048	0,049	0,044	0,048	0,051	0,048	
(c) ...	0,045	0,045	0,045	0,045	0,044	0,043	0,043	0,043	
(d) ...	0,046	0,043	0,039	0,037	0,035	0,039	0,037	0,037	
(e) ...	0,045	0,047	0,044	0,043	0,039	0,047	0,043	0,047	
(f) ...	0,048	0,050	0,050	0,051	0,045	0,052	0,048	0,050	
V ...	4,62	4,31	4,92	4,32	7,29	3,30	4,56	4,38	
I									
(g) ...	-15	24	53	12	69	-18	26	40	
(h) ...	22	40	66	41	63	22	45	54	
P ...	-	-48	-51	-32	-37	-34	-40	-34	
U ...	-	0,000	0,31	0,001	0,01	0,027	0,000	0,027	
A									
V ₁ ...	51,1	1,6	-	2,1	5,8	2,5	1,0	-1,0	
... ...	0,22	0,23	0	0,6	1,0	0	0,6	0	

TABLEAU II (suite)

H	...	29	30	31	32	33	34	35	36
C									
(a) ...	0,021	0,019	0,021	0,023	0,019	0,018	0,016	0,010	
(b) ...	0,050	0,046	0,047	0,044	0,041	0,047	0,040	0,038	
(c) ...	0,043	0,042	0,041	0,041	0,041	0,040	0,037	0,036	
(d) ...	0,038	0,037	0,039	0,035	0,035	0,033	0,035	0,027	
(e) ...	0,048	0,042	0,046	0,041	0,038	0,043	0,042	0,038	
(f) ...	0,055	0,045	0,045	0,044	0,044	0,044	0,042	0,039	
V ...	5,27	4,66	5,47	7,0	5,13	8,12	4,41	4,64	
I									
(g) ...	52	22	31	95	-77	106	-11	2	
(h) ...	52	50	36	85	-20	98	26	10	
P ...	-34	-37	-32	-56	-23	<-51	-34	-32	
U ...	0,027	0,054	0,5	0	1,0	0,07	-	0,5	
A									
V ₁ ...	-2,2	2,8	9,5	2,4	15,5	4,6	-	2,7	
...	0	0,4	0	1,85	0	0,6	-	0,12	

TABLEAU II (suite)

H	37	38	39	40	41	42	43	44
C								
(a) ...	0,010	0,017	0,12	0,002	0,008	-	0,004	0,014
(b) ...	0,039	0,042	0,034	0,037	0,034	0,038	0,036	0,037
(c) ...	0,035	0,035	0,034	0,032	0,032	0,031	0,031	0,030
(d) ...	0,031	0,030	0,029	0,029	0,031	0,029	0,029	0,026
(e) ...	0,040	0,036	0,033	0,037	0,037	0,039	0,036	0,026
(f) ...	0,039	0,039	0,036	0,034	0,036	0,037	0,033	0,035
V ...	5,68	9,27	7,40	5,32	6,18	4,24	10,38	8,50
I								
(g) ...	67	71	110	-241	82	12	71	153
(h) ...	60	64	101	- 86	73	38	65	131
P ...	-34	-32	-56	- 10	-32	-	-	-26
U ...	0,05	0	0,01	-	0,01	0,13	0,015	0
A								
V_1 ...	-0,9	-	10,6	6,9	3,1	9,6	4,2	-
...	0,1	0,8	2,8	0,1	0,1	0,1	0,1	-

TABLEAU II (suite)

H	45	46	47	48	49	50	51	52	53
C									
(a)	0,010	0,009	0,038	-	0,024	0,021	0,021	0,013	0,024
(b)	0,041	0,032	0,046	-	0,051	0,050	0,053	0,043	0,045
(c)	0,029	0,024	0,045	-	0,048	0,050	0,053	0,037	0,043
(d)	0,023	0,023	0,037	-	0,040	0,043	0,048	0,027	0,039
(e)	0,033	0,029	0,048	0,032	0,046	0,044	0,047	0,038	0,045
(f)	0,031	0,030	-	-	-	-	-	-	-
V	4,49	-	2,84	3,67	4,38	2,24	2,87	4,64	6,27
I									
(g)	80	≈ 140	78	93	1	55	31	2	-38
(h)	78	≈ 150	86	93	33	61	48	10	6
P	-29	<-46	-51	-	-	-	-	-32	+1
U	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-
A									
V_1	5,5	-	45,6	-	-	-	-	-0,4	-0,4
	0,1	-	0,12	-	-	-	-	0,12	0

<u>Huile</u>	<u>Compositions des huiles du Tableau III</u>
A	70% huile 34 + 30% de trimère hydrindane d' α -méthylstyrene
B	Perhydro-ortho-terphényl (pur)
5 C	Perhydro-o-terphényl (impur : contient quelques autres perhydroterphényles)
D	70% huile 34 + 30% huile F
E	70% huile 34 + 30% huile B
F	Dimérisat perhydrogéné d' α -méthylstyrene - 15% de trimères - Poids moléculaire moyen : 251
10 G	30% huile S + 70% TIPD (huile 17)
H	dicaproionate de (diméthyl 5,7)-1,3 adamantyl (DMAC) (densité 1,009)
I	50% huile F / 50% lubrifiant raffiné au solvant sé- vèrement hydrogéné (Point aniline 215, RI 1472, Viscosité SUS 40,6 à 100°C et 114,1 à 37°C)
15 J	50% huile 34 + 50% huile S
K	50% huile 34 + 50% huile G
L	50% huile S + 50% huile B
20 M	90% huile S + 10% huile B
N	55% huile F + 45% huile polybutène industrielle
O	Poids égaux d'huiles F, S et 46
P	70% huile S + 30% huile B
Q	90% huile S + 10% p-terphényl perhydrogéné
25 R	benzylidène-9-fluorène perhydrogéné
S	huile similaire à l'huile 19
T	50% huile S + 50% huile G
U	Cyclopentyl diméthyladamantane
V	75% huile 34 + 25% huile
30 W	DMAP (voir huile 32, Tableau II)
X	50% huile S + 50% huile 46
Y	50% huile F + 50% huile 46
Z	Perhydropénanthrène
AA	90% huile S + 10% huile 17 (TIPD)
35 AB	huile 35 (huile ASTM # 3)
AC	éthyl adamantane P.E 224°C diméthyladamantane P.E : 204°C P.F. = -26°C.

* Moyenne arithmétique des coefficients de traction à 300 m/min (vitesse tangentielle du point de roulement) et 21 000 kg/cm²/93°C; 40 28 000 kg/cm²/37°C ; 28 000 kg/cm²/93°C ; 28 000 kg/cm²/150°C et

69 13753**2036999**35 000 kg/cm²/93°C.

Tous les % sont en volume sauf indication contraire ; cependant, comme les densités de la plupart des huiles composant les mélanges ci-dessus sont très proches ($\pm 10\%$), les % en volume et en poids sont presque identiques.

TABLEAU III

Huile	Coefficient moyen de traction 300 m/min *	Augmentation % par rapport à DMAP	Indice de viscosité V.C. 100°	V.C. 38°	cSt	V. coulée °C	T °C
		DMAP	VTP	cSt	cSt		
A	0,051	38	50	7,6	76,7	-32	-105
B	0,050	35	-46	4,3	44,5	-23	-57
C	0,049	32	-36	4,2	40,5	-	-59
D	0,047	27	49	4,4	29,6	-29	-89
E	0,047	27	77	4,2	23,8	-	-105
F	0,046	24	10	4,5	37,4	-21	-68
G	0,045	22	-66	5,7	90,3	-21	-66
H	0,044	19	38	4,7	34,6	-	-86
I	0,044	19	42	4,0	22,5	-4,6	-89
J	0,044	19	83	4,3	24,6	-32	-112
K	0,043	16	70	5,6	40,0	-4,3	-106
L	0,043	16	23	4,1	29,1	-	-79
M	0,042	14	56	4,3	27,6	-	-89
N	0,042	14	58	3,5	19,0	-37	-90
O	0,042	14	79	4,0	21,8	-	-95
P	0,040	8	43	4,2	27,6	-	-87

46

TABLEAU III (suite)

Huile	Coefficient moyen de traction 300 m/min *	Augmentation % par rapport à DMAP	Indice de viscosité		V.C. 38°	Point de coulée °C	T.V. °C
			VTF	cSt			
Q	0,040	8	60	4,4	28,2	-	-95
R	0,040	8	-64	5,6	84,0	-18	-54
S	0,039	5	64	4,6	29,6	-	-96
T	0,039	5	42	5,4	44,8	-	-88
U	0,038	3	107	1,7	5,2	-	-119
V	0,038	3	105	4,1	20,3	-	-122
W	0,037	0	80	7,0	55,5	-56	-89
X	0,035	-5	92	4,0	20,7	-	-107
Y	0,035	-5	83	3,9	20,9	-	-97
Z	0,035	-5	133	1,7	5,0	-	-101
AA	0,035	-5	50	4,3	28,2	-40	-57
AB	0,034	-8	26	4,4	33,4	-37	-77
AC	0,031	-16	110	1,55	4,42	-	-52
AD	0,029	-22	62	1,16	2,89	-	-26

TABLEAU IV

Huile n°	Indice de viscosité ASTM	Coefficient de traction en laboratoire.	Force de traction maximum sans patinage
35 (lubrifiant naphténique)	-11	0,042	12
23 (Polybutènes mélangés)	53	0,044	14
1 (mélange naphtalène paraffine)	62	0,0485	19
5 (Dimère d' α -méthyl styrène hydrogéné). .	-46	0,049	20

L'huile 1 convient pour la transmission de traction dans des applications automobiles. Cependant, d'après le Tableau III, on constate que l'huile A permet à la transmission de traction de travailler avec une force de traction bien supérieure à celle des quatre autres huiles du tableau.

69 13753

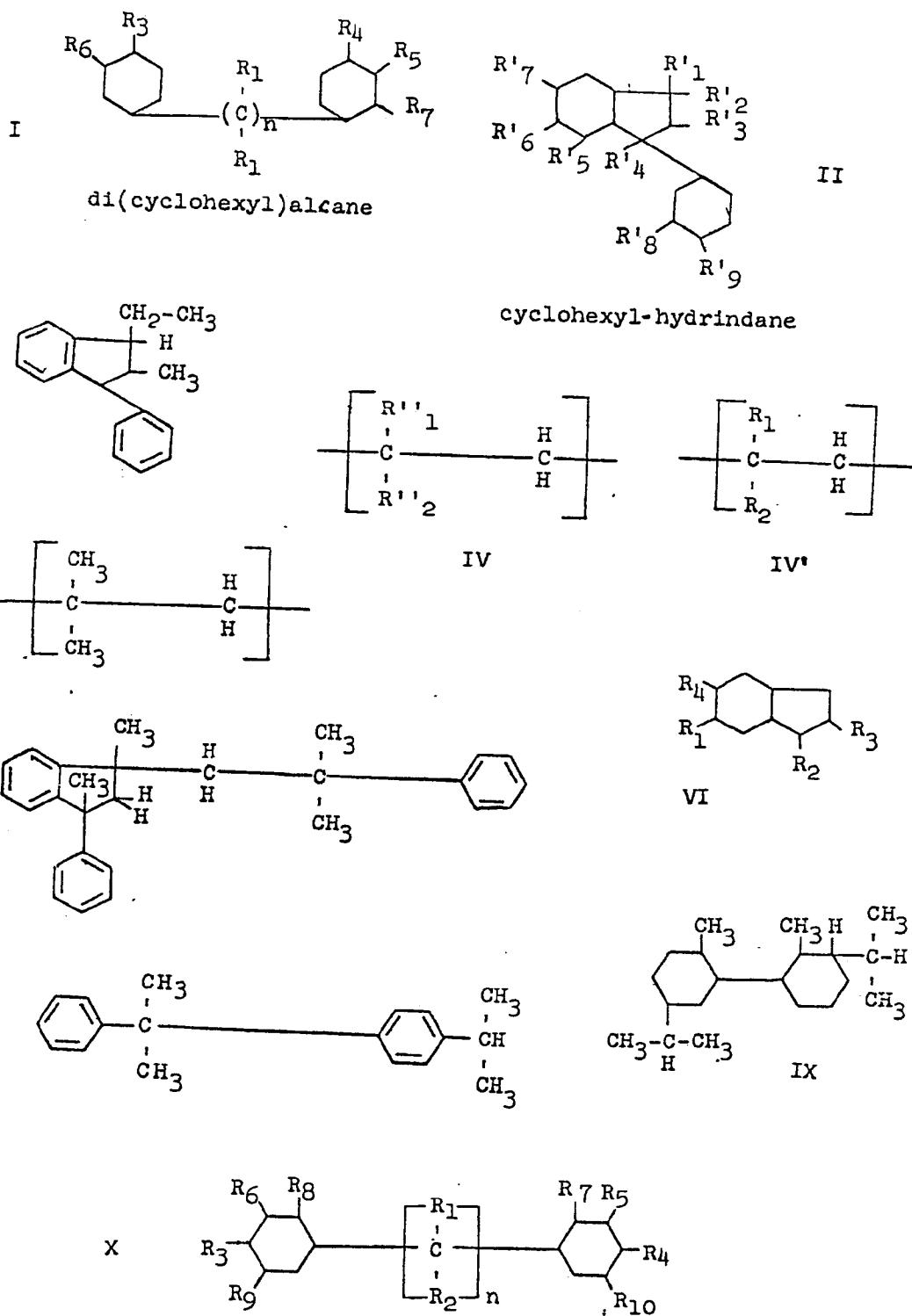
2036999

REVENDICATIONS

1. Nouveau fluide pour transmission de puissance ou/et pour la lubrification à base d'hydrocarbures, dont la viscosité cinématique est de 1,5 à 200 cSt, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs naphtènes et/ou paraffines et qu'au moins un de ses composants renferme, dans sa molécule, des ramifications alcoyliques ou/et cycloalcoyliques.
2. Fluide suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une huile paraffinique contenant moins de 1% de gel d'hydrocarbures aromatiques.
3. Fluide suivant la revendication 1 ou/et 2, caractérisé en ce qu'il comprend une huile paraffinique, dont le spectre de RMN présente un grand pic à 8,58 τ et seulement un léger pic dans la marge 8,84 à 8,85 τ .
4. Fluide suivant la revendication 1 ou 2 , caractérisé en ce qu'il comprend une huile paraffinique, dont le spectre de RMN présente un grand pic dans la zone 8,84 à 8,85 et seulement un léger pic à 8,58 τ .
5. Fluide suivant une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient 10 à 90% d'huile suivant la revendication 3 et 90 à 10% d'huile selon la revendication 4.
6. Fluide suivant une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une paraffine ramifiée, dans laquelle un tiers, ou davantage, des séquences présentent la structure $-R_1 R_2 C-CH_2-$, où R_1 est un méthyle ou un hydrogène, R_2 étant isopropyle ou isobutyle.
7. Fluide suivant une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs dérivés perhydrogénés de polymères ou copolymères styréniques, en particulier du styrène, de l' α -méthyl-styrène, du β -méthyl-styrène, ou/et des styrènes correspondants substitués sur leur noyau.
8. Fluide suivant une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une décaline en C_{12} à C_{30} portant au moins un substituant alcoylique, de préférence en C_1 à C_5 , un substituant cycloalcoylique, surtout en C_5 ou/et C_6 , et/ou un alcoyl-cyclohexyle ou alcoyl-cyclopentyl en C_6 à C_{10} .
9. Fluide suivant une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une huile lubrifiante naphténique fortement raf-

finée, renfermant moins de 1% d'hydrocarbures aromatiques formant gel.

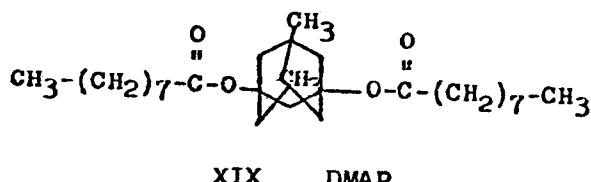
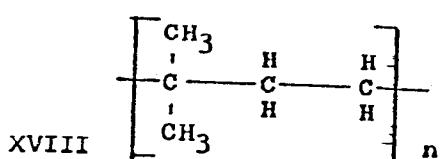
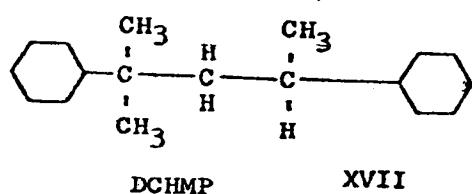
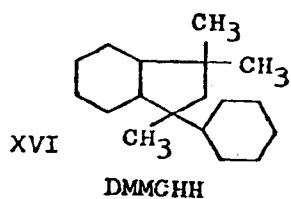
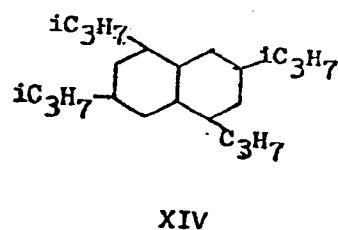
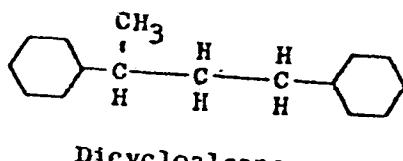
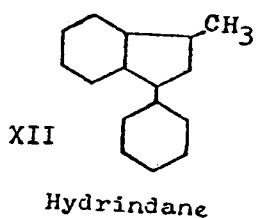
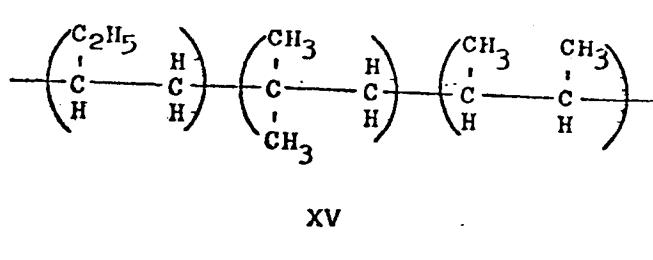
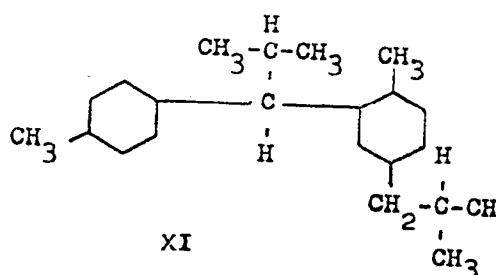
10. Fluide suivant une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs naphtènes en C₁₃ à C₄₀ dont la structure comporte le noyau de perhydroterphényle ou de perhydrofluorène.
11. Fluide suivant une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un dérivé saturé d'adamantane en C₁₃ à C₄₀, pouvant contenir diverses substitutions, mais pas d'autres éléments que C, H, O et F, et l'oxygène, éventuellement présent, se trouve sous la forme d'un groupe éther ou ester.
12. Fluide suivant une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient une proportion mineure, de préférence 0,1 à 20% en poids de polymère ou copolymère d'oléfines, plus particulièrement oléfines en C₃ à C₈.
13. Fluide suivant une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il contient 5 à 75% en poids d'un ou de plusieurs naphtènes en C₁₃ à C₄₀, dont la température de transition vitreuse est de -90° à -30°C, et dont la molécule comporte un groupe cyclique saturé, plus particulièrement de la classe des cycloalcoyl-hydridanes, cycloalcoyl-alcanes, spiro-alcanes, perhydro-polyphényles, perhydronaphtalènes et leurs dérivés à 4 cycles, terpanes ou/et adamantananes.



69 13753

Pl. II-2

2036999



XX

